ÜBER

PHYSIKALISCHE ISOMERIE.

INAUGURAL-DISSERTATION

DER MATHEMATISCHEN UND NATURWISSENSCHAFTLICHEN
FACULTÄT DER UNIVERSITÄT STRASSBURG

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VORGELEGT VON

OTTO LEHMANN.
AUS CONSTANZ.

LEIPZIG,
WILHELM ENGELMANN.
1877.

14

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547015_0085

Einleitung.

Mit dem Namen »physikalische Isomerie« bezeichnet die neuere Chemie das Auftreten derselben chemischen Verbindung in mehreren, durch ihre physikalischen Eigenschaften unterschiedenen Modifikationen, deren Existenz sich nicht durch verschiedene Anordnung der Atome im Molekül erklären lässt, und welche ausserdem charakterisirt sind durch die Leichtigkeit, mit welcher sie sich durch rein physikalische Mittel (Wärme) in einander umwandeln lassen.

Bis jetzt wurde diese Bezeichnung freilich nur bei organischen Substanzen in Anwendung gebracht, während für analoge Fälle bei unorganischen die Ausdrücke Allotropie und Polymorphie gebräuchlicher waren. Ausserdem nennt man die drei Modifikationen von verschiedenem Aggregatzustand, welche die Mehrzahl der bekannten Substanzen aufweist (z. B. Eis, Wasser, Dampf) kurz die drei Aggregatzustände des Körpers, unbekümmert darum, ob man auch wirklich in diesen drei Zuständen immer den nämlichen Körper vor sich habe. Letzteres ist indess im höchsten Grade unwahrscheinlich, denn diese drei Zustände sind durch ihre physikalischen Eigenschaften derart scharf unterschieden, dass es wohl kaum gerechtfertigt erscheint, dieselben als eine Modifikation des Körpers aufzufassen.

Physikalische Isomerie, Allotropie, Polymorphie und »die drei Aggregatzustände« eines Körpers kann man also als im Wesentlichen nur verschiedene Bezeichnungsweisen derselben Erscheinung betrachten, weshalb es dem Verfasser zweckmässig erschien, den ersteren Namen auf alle Fälle auszudehnen.

Es wurde gerade dieser Name gewählt, weil er gleichzeitig an die Theorie der Erscheinung erinnert, deren Grundzüge bereits von Naumann*) und Laubenheimer**) gegeben wurden. Diese Theorie fusst auf der Annahme, dass die kleinsten Theilchen der Körper nicht die chemischen Moleküle seien, sondern Verbindungen solcher zu grösseren Gruppen, den physikalischen Molekülen. Die Erklärung der physikalischen Isomerie auf dieser Grundlage gestaltet sich ganz ähnlich der der chemischen, es können nämlich die kleinsten Theilchen eines Körpers, d. h. die physikalischen Moleküle, entweder aus einer mehr oder minder grossen Anzahl chemischer zusammengesetzt sein oder die gleiche Menge in verschiedener Anordnung enthalten.

Da aus vielen Gründen die Existenz von Molekülverbindungen verschiedener Substanzen nach festen Verhältnissen, soll anders die Durchführung der Molekulartheorie überhaupt möglich sein, durchaus angenommen werden muss, so erscheint eine derartige Erklärung der physikalischen Isomerie sowie der andern genannten Erscheinungen durchaus gerechtfertigt, da nicht einzusehen wäre, warum nicht auch Molekülverbindungen aus gleichen Theilmolekülen sich bilden sollten. Ganz wie die Theorie der chemischen Isomerie, führt indess auch diese zu der Consequenz, dass hier zwei Fälle wohl zu unterscheiden sind, nämlich diejenigen Körper, welche sich durch verschiedene Anordnung der Theilmoleküle im ganzen erklären lassen (physikalische Metamerie) und diejenigen, welche auf verschiedener Grösse des physikalischen Moleküls beruhen (physikalische Polymerie).

Es schien mir daher von Interesse, die einzelnen Fälle näher zu untersuchen und zu sehen, ob nicht in Wirklichkeit dieselben in zwei derartige, gut charakterisirte Gruppen zu vereinigen seien.

1. Molekülverbindungen.

Giebt es Modifikationen eines Körpers, welche sich unterscheiden durch die verschiedene Anzahl der im physikalischen Molekül enthaltenen chemischen, so steht offenbar zu erwarten, dass ihre Eigenschaften analog sein werden denjenigen der gewöhnlichen Molekülverbindungen, als deren Typen zu betrachten sind die Verbindungen von Salzen mit ihrem Lösungsmittel (namentlich krystallwasserhaltige Salze) oder mit andern Salzen (Doppelsalze z. Th.). Charakteristisch ist für diese die Leichtigkeit, mit welcher sie sich dissociiren, wenn sie in Lösung sind. Das Experiment ergiebt nämlich für diesen Fall, wie sich wegen der geringen Festigkeit der Verbindungen eigentlich schon a priori vorhersagen lässt, dass die in

*) Molekülverbindungen nach festen Verhältnissen, Heidelberg 1872.

**) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, 1876, pag. 767.

der Lösung enthaltenen Moleküle beim Erwärmen unter Wärmebindung zerfallen, beim Abkühlen dagegen sich unter Wärmeentwicklung wieder herstellen. Dieses Zerfallen und Wiederbilden tritt indess, wie bei analogen chemischen Zersetzungen, nicht plötzlich bei einem bestimmten Temperaturpunkte ein, sondern allmälig derart, dass das Verhältniss des zersetzten zum unzersetzten Theil wesentlich durch die Temperatur bedingt ist und mit dieser abnimmt und wächst. Es lässt sich diese Dissociation der gelösten Molekülverbindungen auf verschiedene Weise erkennen:

1) An der Aenderung der Farbe.

Sehr schön zeigt sich diese bei Kobaltchlorür. Wasserhaltig krystallisirt das genannte Salz in rosenrothen Krystallen, wasserfrei in blauen. Ebenso sind auch die entsprechenden Lösungen gefärbt. Erwärmt man aber die rosenrothe, so wird sie immer dunkler und zuletzt blau; beim Abkühlen hellt sich allmälig die Farbe wieder auf und wird wie früher rosenroth. Es hat also während der Erwärmung eine allmälige Zersetzung des wasserhaltigen Salzes stattgefunden, beim Abkühlen Wiedervereinigung der Zersetzungsprodukte. Die Temperatur, bei welcher die Umwandlung stattfindet, liegt um so niedriger, je concentrirter die Lösung und je mehr Salzsäure zugesetzt ist, d. h. je weniger Wasser dieselbe enthält. Bei mikroskopischer Beobachtung des Wachsthums von Kobaltchlorürkrystallen in blauer Lösung erblickt man diese von einem hellrothen Hof umgeben, was auf eine geringere Concentration der Lösung in der Nähe eines wachsenden Krystalls hindeuten würde.

2) An der Aenderung der Löslichkeit.

Tritt bei Steigerung der Temperatur Zerfallen der Verbindung in ein weniger lösliches Salz ein, so muss offenbar die Löslichkeit, welche naturgemäss mit der Zunahme der Temperatur steigen müsste, ein Maximum erreichen und alsdann wieder abnehmem. Ein solcher anormaler Verlauf der Löslichkeit findet statt bei Glaubersalz, was sich nach Naumann*) einfach erklärt durch Zerfallen des Salzes in wasserfreies Salz und Wasser.

3) An der Aenderung der spec. Wärme.

Nach Pfaundler zeigten sich beim Auflösen von Natriumphosphat bei verschiedenem Gehalt an Krystallwasser und im wasserfreien Zustand folgende Wärmewirkungen**):

*) Vgl. Naumann, Molekülverb. pag. 39.

**) Vgl. Naumann, Molekülverb. pag. 39.

Formel und Molekulargewicht der gelösten Substanz.	Angewandte im Verhältniss d. Molekulargewichte stehende Mengen.	Angew. Wasserm., so dass stets dies. Lös. v. ders. Zusammens. sich ergab.	Entwickelte Wärmemenge.
$Na^2HPO^4, 12\,H^2O$ 358,0	16,35	285,00	— 1024,98
$Na^2HPO^4, 7\,H^2O$ 268,0	12,25	289,10	— 516,22
Na^2HPO^4 142,0	6,51	294,84	+ 249,88

Es geht hieraus und aus anderen Beispielen hervor, dass sich beim Entstehen einer Molekülverbindung Wärme entwickelt, und zwar um so mehr, je complicirter die entstehende Molekülverbindung. Umgekehrt muss beim Zersetzen einer Verbindung eine gleiche Wärmemenge gebunden werden. Diese Verbindungs- und Zersetzungswärmen müssen sich im Falle gelöster Molekülverbindungen zu der spec. Wärme der Lösung hinzuaddiren, so dass letztere ausserordentliche Variationen mit der Temperatur zeigen muss. Versuche hierüber sind mir indess nicht bekannt.

4) An der Aenderung der Krystallisationsprodukte.

Aus den eben angeführten Wärmewirkungen können wir nach Naumann den Schluss ziehen, dass diejenige Molekülverbindung in Lösung vorausgesetzt werden muss, welche auskrystallisirt, denn allgemein findet beim Auflösen dieser die grösste Wärmebindung statt, d. h. keine Wärmeentwicklung, folglich keine weitere Verbindung des Moleküls mit dem Lösungsmittel. Lassen wir nun die Lösung einer Molekülverbindung bei immer höheren Temperaturen krystallisiren, so bilden sich, wie nach dem vorigen zu erwarten, erst Krystalle der wasserreicheren, dann allmälig auch solche der wasserärmeren Verbindung und schliesslich nur noch solche der letzteren Art. Im Falle der gleichzeitigen Ausscheidung beider Verbindungen treten eigenthümliche Erscheinungen auf, welche sich nur erklären lassen, wenn wir, wie schon oben beim Kobaltchlorür geschah, annehmen, dass die Lösung auf einige Entfernung rings um einen wachsenden Krystall weniger concentrirt sei, als anderswo; dieses Gebiet möge der Hof des Krystalles heissen. Während im Allgemeinen zwei Krystalle ihr Wachsthum nahezu ganz einstellen, wenn sich ihre Höfe berühren, da eben die Bedingung zu ihrer Weiterbildung, die Uebersättigung, fehlt, so löst sich in dem genannten Falle der eine Krystall vor dem andern auf, und letzterer vergrössert sich auf Kosten des erstern derart, dass es manchmal, namentlich wenn nur eine dünne Flüssigkeitsschicht zwischen beiden Krystallen bleibt, den Anschein hat, als wandle sich die eine Art direkt in die andere um. Durch Aenderung der Temperatur kann man leicht an einen Punkt gelangen, wo diese Umwandlung rückwärts schreitet,

d. h. derjenige Krystall sich vergrössert, welcher sich im vorigen Falle aufgelöst hatte. Der Grund dieser eigenthümlichen Erscheinung erhellt nun sofort, wenn man bedenkt, dass ein Krystall sich auflösen muss, wenn der Gehalt der ihn umgebenden Flüssigkeit an gleichartigen Molekülen geringer wird, dass er hingegen umgekehrt wachsen muss, wenn letzterer das Mass der Sättigung übersteigt. Erwärmt man die Lösung einer Molekülverbindung, so tritt Zerfallen der letzteren ein, die Lösung wird ärmer an Molekülen des wasserreicheren Salzes, umgekehrt wird dieselbe beim Abkühlen ärmer an solchen des wasserärmeren. Ist nun 1) die Concentration derart, dass die Flüssigkeit in Bezug auf beide Arten von Molekülen in gleichem Masse übersättigt ist, so werden sich gleichzeitig beiderlei Krystalle bilden können, nur bei Berührung der Höfe werden sie ihr Wachsthum fast ganz einstellen. Weicht dieselbe indess 2) etwas von diesem Verhältniss ab, so werden zwar auch noch beide Krystalle weiterwachsen, indess mit verschiedenen Geschwindigkeiten, wofern sie nämlich soweit entfernt sind, dass sich ihre Höfe nicht berühren. Ist indess letzteres der Fall, so werden nicht, wie gewöhnlich, die Krystalle ihr Wachsthum nur solange fortsetzen, bis die sie trennende Flüssigkeit in Bezug auf beide gerade auf dem Sättigungspunkt ist. Denn dies ist unmöglich, da sich stets das der herrschenden Temperatur entsprechende Mengenverhältniss der zersetzten und unzersetzten Moleküle herstellen muss. Es wird aus diesem Grunde für den rascher wachsenden Krystall die Concentration nahe bis zum Sättigungungspunkt sinken, für den langsamer wachsenden dagegen mehr oder minder beträchtlich unter denselben. Ersterer wird daher mit etwas verminderter Geschwindigkeit weiterwachsen, letzterer aber sich auflösen. Daher sehen wir bei langsamer stetiger Temperaturänderung in demselben Sinne erst den einen Krystall auf Kosten des andern sich vergrössern, dann beide ihr Wachsthum einstellen und zuletzt den zweiten auf Kosten des ersten weiterwachsen. Ganz ähnlich werden sich die Erscheinungen gestalten, wenn 3) die Lösung in Bezug auf die eine Verbindung concentrirt, in Bezug auf die andere verdünnt ist, die Krystalle der ersteren werden wachsen, die der letzteren sich auflösen, aber auch dann, wenn sich ihre Höfe nicht berühren. Wird die Lösung durch Aenderung der Temperatur erst in diesen Zustand gebracht, befinden sich in derselben aber Krystalle derjenigen Verbindung, in Bezug auf welche sie verdünnt wird, dann nimmt in Folge der Auflösung der letzteren, da stets das bestimmte Mengenverhältniss zwischen zersetztem und unzersetztem Theil bestehen bleiben muss, die Concentration der Lösung in Bezug auf die andere Modifikation in ihrer Nähe rasch zu, überschreitet das Mass der Sättigung, und deshalb bilden sich nun an Stelle des sich auflösenden Krystalls solche der andern Verbindung, so dass es den Anschein hat, als zerfalle die sich auflösende Substanz direkt in ein Aggregat von Krystallen

der neuen. Merkwürdig ist hierbei, dass sich diese letzteren in regelmässiger Stellung an die vorhandenen anlagern. Alle diese drei verschiedenen Fälle lassen sich leicht verfolgen bei den Verbindungen: Eisenchlorür-Wasser, Kobaltchlorür-Wasser und Kupferchlorid-Chlorkalium.

Fig. 1 zeigt eine tafelförmige Platte von wasserhaltigem Eisenchlorür, welche sich beim Erwärmen der Lösung auflöst, während sich auf ihre Kosten eine Menge kleiner Krystalle der wasserärmeren Verbindung bildet, deren jeder von einem kleinen Hof von Lösung umgeben ist. Fig. 2 zeigt den umgekehrten Process, wie sich nämlich an diese kleinen Krystalle beim Abkühlen der Lösung wieder solche der erstern Verbindung in der gleichen Stellung ansetzen. Fig. 3 zeigt die ganz analoge Erscheinung bei wasserhaltigem Kobaltchlorür, welches beim Erwärmen sich unter Bildung des wasserfreien Salzes auflöst. Fig. 4 *a* stellt wieder den umgekehrten Process dar, wie sich an die entstandenen nadelförmigen Krystalle beim Abkühlen der Lösung die des wasserhaltigen Salzes ansetzen*). Fig. 5 zeigt das scheinbare Zerfallen eines Krystalls von Kupferchlorid-Chlorkalium beim Erwärmen desselben in der Lösung eines Gemenges beider Salze. Fig. 6 (*a*, *b*, *c*) zeigt wieder den umgekehrten Vorgang, nämlich das beim Abkühlen der Lösung eintretende Ansetzen der Krystalle von Kupferchlorid-Chlorkalium an Nadeln von Kupferchlorid in regelmässiger Stellung**).

Um derartige Beobachtungen auszuführen, genügt selbstverständlich der Kleinheit der Objekte halber die gewöhnliche Beobachtungsweise nicht, es wird nöthig das Mikroskop zu Hülfe zu nehmen. Um hierbei die Temperatur nach Wunsch reguliren zu können, richtete ich mein Mikroskop in folgender Weise ein (Fig. 7): Anstatt auf seinen gewöhnlichen Fuss, wurde dasselbe, getragen durch die Säulen *gg*, auf die Platte *A* befestigt, auf welcher der drehbare Träger *B* derart angebracht ist, dass bei der Bewegung desselben bis zu einer Arretirung die Oeffnung *a* des auf ihm be-

---

*) Die Figuren 4 *b*, 4 *c*, 4 *d* stellen isolirte Krystalle dieser rosenrothen Modifikation dar in verschiedenen Stellungen und Ausbildungsweisen. Beim Abkühlen der Lösung tritt eine zweite von dieser gänzlich verschiedene Art rosenrother Krystalle auf von der Form, wie sie Fig. 4 *e* darstellt.

**) Bei einem gewissen Mischungsverhältniss der beiden Salze krystallisiren das reine Kupferchlorid und das Doppelsalz derart durcheinander, dass oft ganz unförmliche Krystalle entstehen. Im einfachsten Falle bilden sich Formen wie sie Fig. 6 *d* zeigt, indem die sich anlagernden Kryställchen des Doppelsalzes Veranlassung geben zu einer Art Zwillingbildung, da sich an diese die Krystalle des Kupferchlorids in zwei zu einander senkrechten Lagen ansetzen könnten. Fig. 6 *e* zeigt ein complicirteres Gebilde dieser Art, bei welchem sich die Zwillingsbildung wiederholt hat, und welches ausserdem an den Enden deutlich sichtbare Krystalle des Doppelsalzes trägt.

festigten Brenners gerade unter die Oeffnung des Objekttisches gebracht werden kann. Dieser Brenner besteht einfach aus einer engen bei *a* kurz umgebogenen Glasröhre, welche sich bei *b* gabelt, um durch den einen Zweig Gas, durch den andern Luft zuführen zu können. Die Hähne der letzteren Leitung gestatten die Temperatur der Flamme und somit des auf dem Objekttisch liegenden Präparats innerhalb ziemlich weiter Grenzen und zwar, was zur Förderung in der Arbeit wichtig ist, rasch zu variiren. Zur feineren Einstellung der Temperatur sind noch weiter auf dem Objekttisch angebracht die Apparate *C* und *D*. *C* ist ein Griff, welcher mit einem unterhalb des Objekttisches befindlichen Schieber *f* in Verbindung steht, der dazu dient, die Oeffnung des Objekttisches zu verschliessen, um die von der Flamme aufsteigende Wärme zu mässigen. Natürlich ist der Theil dieses Schiebers, welcher unter die Oeffnung des Objekttisches zu stehen kommt, aus einer durchsichtigen Substanz, Glimmer oder dünnem Glase, verfertigt. *D* ist ein enges, in ein Gelenk derart befestigtes Glasrohr, dass es direkt auf das Objekt gerichtet werden kann. Dasselbe steht mit einem Gasometergebläse in Verbindung, um so einen abkühlenden Luftstrom auf das Objekt strömen lassen zu können, welcher der Wirkung der Flamme entgegenarbeitet. Mit Hülfe dieser drei Vorrichtungen ist es leicht, nach Belieben und rasch die Temperatur des Präparats zu ändern.

2. Physikalische Polymerie.

Der gleiche Apparat diente auch zu den folgenden Untersuchungen über physikalisch-polymere Körper. Wie zu Anfange des vorigen Kapitels bemerkt wurde, steht zu erwarten, dass die Eigenschaften derselben im Wesentlichen analoge sein werden denjenigen der besprochenen Molekülverbindungen, namentlich was ihr Verhalten gegen Temperaturänderungen anlangt, welches für die letztern so charakteristisch ist. Im Folgenden haben wir deshalb zunächst die Eigenschaften zusammengestellt, welche wir dieser Analogie gemäss von physikalisch-polymeren Modifikationen zu erwarten haben, unter Beifügung derjenigen Beispiele, welche erfahrungsgemäss diese Eigenschaften besitzen. Diejenigen Substanzen, welche anderes Verhalten zeigen, sollen alsdann im letzten Theile der Arbeit zusammengestellt werden, wobei sich zeigen wird, dass ihr Verhalten wirklich im Wesentlichen mit demjenigen übereinstimmt, welches wir a priori von physikalisch-metameren erwarten müssen.

1) Umwandlung fester Modifikationen in Lösung.

Die Dissociation in Lösung befindlicher fester Modifikationen wird genau unter denselben begleitenden Erscheinungen stattfinden müssen, wie die der Molekülverbindungen. Bei Erhöhung der Temperatur wird allmälig Umwandlung eintreten in eine weniger complicirte Modifikation,

beim Abkühlen dagegen wieder Rückbildung der ersteren, und zwar wird sich dieser innere Vorgang, ganz wie bei den Molekülverbindungen aus ungleichartigen Theilmolekülen, durch Aenderung der Farbe, der Löslichkeit, der Lösungswärme und der Krystallisationsprodukte auch äusserlich kundgeben. Von diesen Erscheinungen lässt sich die vierte sehr schön bei Salpeter und salpetersaurem Ammoniak*), weniger gut bei den übrigen im Folgenden zu nennenden Stoffen verfolgen. Was oben von den Molekülverbindungen über das Auflösen des einen Krystalls vor dem andern gesagt wurde, lässt sich wörtlich auch von den Modifikationen dieser Substanzen sagen, weshalb es unnöthig erscheint, näher darauf einzugehen.

2) Umwandlung fester Modifikationen in feste.

Bei Molekülverbindungen im Allgemeinen ist ein Zerfallen in feste Bestandtheile in Folge deren Cohäsion wahrscheinlich unmöglich, indem nämlich die gegenseitige Anziehung der gleichartigen Moleküle bewirken muss, dass sie sich gegenseitig in den auszuführenden Drehbewegungen hindern. Bei den krystallisirten physikalisch-polymeren Körpern, bei welchen die neu entstehenden Moleküle alle einander gleich sind und alle die gleiche Lage besitzen, wird dagegen die Krystallisationskraft gerade den umgekehrten Effekt haben, da alle Moleküle die gleiche Bewegung auszuführen haben und sich in Folge dessen gegenseitig unterstützen. Die Krystallisationskraft der neuen Modifikation wird also in diesem Falle die Umwandlung begünstigen, und dieselbe bereits hervorrufen, ehe eine vollständige Zerspaltung der Moleküle durch die Wärme erfolgt ist. Es wird dies namentlich dann stattfinden, wenn sich einmal einige Moleküle zu einem krystallinischen Complex vereinigt haben und nun mit vereinten Kräften auf die übrigen einwirken und sie zur Anlagerung zwingen. So wird also in dem Krystall der ursprünglichen Modifikation einer der neuen weiterwachsen, ohne dass irgend welche partielle Umbildung (Dissociation) vorausgegangen wäre, welche ihrer Natur nach ja überhaupt nur dann stattfinden kann, wenn die Zersetzungsprodukte flüssig oder gasförmig sind. Dasselbe gilt, wie leicht ersichtlich, für die Wiedervereinigung der getrennten Moleküle, für die Rückbildung der früheren Modifikation bei sinkender Temperatur. In beiden Fällen wird sich der Einfluss der Krystallisationskraft der neuen Modifikation namentlich dadurch offenbaren, dass es nicht einerlei ist, in welcher Stellung der Krystall der neuen Modifikation zu dem der früheren steht. Es wird im Allgemeinen das Ansetzen der Moleküle bei bestimmten Stellungen leichter vor sich gehen, als bei andern, und in diese Stellungen werden die Krystalle natürlich meistens dann kommen, wenn die Substanz sich spontan umwandelt.

*) Vgl. Frankenheim, Pogg. Ann. 18. 92: aus warmer Lösung krystallisirt die rhomboëdrische, aus kalter die rhombische Modifikation aus.

Es ist also zu erwarten, dass unter günstigen Umständen bei Erhöhung der Temperatur sich der betreffende Körper mit einem Male (unter Wärmebindung) in die neue Modifikation umwandle, die letztere aber beim Abkühlen (unter Wärmeentbindung) wieder in die frühere übergehe. Bei einem Präparate, bei dem erst eine theilweise Umbildung stattgefunden hat, also beide Modifikationen vorhanden sind und einander berühren, wird die Umwandlung im einen oder andern Sinne früher eintreten, als beim isolirten Erhitzen oder Abkühlen einer einzigen Modifikation, weil hier ein besonderer Anstoss erst einige Moleküle zum Krystall vereinigen muss, während im ersteren Falle die Krystallisationskraft schon von Anfang an mit voller Intensität wirken kann. Aus diesem Grunde ist der Temperaturpunkt, bei welchem die Umwandlung bei Berührung beider Modifikationen eintritt, ein völlig bestimmter und der gleiche für die Umwandlung im einen und andern Sinne.

Beim isolirten Erhitzen einer Modifikation wird es zuweilen möglich sein, die Temperatur der Substanz weit über diejenige zu erhöhen, bei welcher die Umwandlung bei Berührung mit einem Krystall der andern Modifikation eintreten würde (normale Umwandlungstemperatur).

Bringt man aber eine derart überhitzte oder überkühlte Substanz in Berührung mit einem solchen, so muss nun augenscheinlich die Umwandlung mit grosser Vehemenz eintreten, denn der Körper befindet sich in einem labilen, gespannten Zustande, welcher jetzt durch die Einwirkung des andern Krystalls mit einem Male aufgehoben wird. Auch mechanische Erschütterungen werden, wenn auch lange nicht so vollkommen, im Stande sein, die Umwandlung hervorzurufen, indem hierdurch leicht die bereits gelockerten Moleküle in eine derartige Lage gebracht werden, dass sie sich zu einem Krystall der andern Modifikation zusammensetzen. Da derartige äussere Einflüsse, wie man sieht, im Stande sind, die Umwandlungstemperatur mehr oder minder zu erniedrigen, so wird dieselbe für diesen Fall, nämlich beim isolirten Erhitzen einer Substanz, eine sehr schwankende sein. Ebenso wird die Schnelligkeit mit welcher die Umwandlung stattfindet, in verschiedenen Fällen eine sehr verschiedene sein, da sie wesentlich abhängt von der Anzahl Grade, um welche die normale Umwandlungstemperatur überschritten wurde. Sie wird um so grösser sein, je stärker die Substanz überhitzt oder überkühlt wurde, in letzterem Falle aber nur bis zu einem bestimmten Grade, da mit der Abkühlung auch die Cohäsion der ursprünglichen Substanz zunimmt, welche die Umwandlung erschwert. Es könnte selbst bei fortgesetztem Abkühlen vorkommen, dass letztere vollständig unmöglich wird und erst beim Erwärmen wieder eintritt, wobei die Schnelligkeit anfänglich steigen, dann aber wieder abnehmen müsste bis zur Erreichung der normalen Umwandlungstemperatur, wo sie auf 0 herabsinkt. Allgemein wird die Geschwindigkeit der Umwandlung wesent-

lich von dem Cohäsionsgrade der Substanz abhängen, sie wird um so geringer sein je grösser die Cohäsion, und es lässt sich leicht der Fall denken, dass letztere so bedeutend ist, dass bei keiner Temperatur eine Umwandlung möglich ist.

Erscheinungen der besprochenen Art lassen sich wirklich bei einer Anzahl Substanzen sehr deutlich wahrnehmen.

Es gehören hierher:

1) Das salpetersaure Ammoniak.

Bereits Frankenheim bemerkte, dass sich in höherer Temperatur Rhomboëder bilden, bei niedrigeren dagegen Krystalle, die mit Salpeter isomorph schienen. Hätte Frankenheim die Temperatur bei seinen Versuchen sich zwischen weiteren Grenzen ändern lassen, so hätte er noch zwei weitere Modifikationen dieser Substanz finden müssen. Bei Temperaturen, die höher liegen als diejenigen, bei welchen sich die rhomboëdrischen bilden, krystallisirt nämlich die Substanz in regulären Krystallen, bei solchen, die niedriger liegen, als die, bei welchen die Bildung der rhombischen Nadeln stattfindet, tritt eine vierte ebenfalls rhombische Form von ziemlich gleichem Habitus auf. Der Schmelzpunkt des salpetersauren Ammoniaks liegt bei ungefähr 168°*). Genau lässt sich derselbe schwer bestimmen, da es kaum möglich ist, die Substanz vollkommen trocken zu erhalten, und wenig beigemischtes Wasser die Schmelztemperatur schon beträchtlich erniedrigt. Es löst sich nämlich das Salz bei Erhöhung der Temperatur mit so stark zunehmender Leichtigkeit in Wasser, dass in der Nähe des Schmelzpunktes unbeschränkte Mischbarkeit eintritt. Beim Erstarren der geschmolzenen Masse oder der Mischung mit wenig Wasser (oder besser verdünntem Glycerin) erscheinen zunächst reguläre Krystalle in Form von Krystallskeletten (Fig. 8)**). Die Wachsthumsaxen derselben sind eine Combination der oktaëdrischen mit den trigonalen Axen, und zwar findet nach ersteren ein intensiveres Wachsthum statt. Wie nun in einer späteren Arbeit gezeigt werden soll, entsprechen die Stellen stärksten Wachsthums den Stellen stärkster Zuschärfung des regelmässigen Krystalls, so dass man hieraus schliessen muss, dass die normale Form der regulären Krystalle des salpetersauren Ammoniaks in der Richtung der

---

*) Die folgenden Zahlen stellen nur approximative Werthe dar. Zur Bestimmung derselben wurde der gewöhnliche Objekttisch des Mikroskops ersetzt durch einen andern, welcher sich sammt dem (Metall-)Spiegel in einem Oel- oder Paraffinbad befand, so dass die Temperatur des Praparats auf 1° genau abgelesen werden konnte. Die Versuche sind natürlich sehr zeitraubend und konnte ich deshalb genauere Bestimmungen bis jetzt nicht ausführen.

**) Fig. 8*a* zeigt ein solches Krystallskelett auf einer Würfelfläche liegend, Fig. 8*b* auf einer Rhombendodekaëderfläche, Fig. 8*c* auf einer Oktaëderfläche.

oktaëdrischen Axen am stärksten, in der der trigonalen weniger scharf zugespitzt ist. Sie könnte also eine der Formen: Achtundvierzigflächner, Pyramidenoktaëder, Rhombendodekaëder oder Ikositetraëder sein. Der Analogie mit Salmiak nach, welcher unter gewissen Bedingungen ganz ähnliche Wachsthumsformen aufweist und dabei deutlich ikositetraëdrische Begrenzungsflächen zeigt, scheint diese letztere Form die meiste Wahrscheinlichkeit für sich zu haben.

Im polarisirten Lichte verhalten sich die Krystalle durchaus isotrop. Bei fortschreitender Abkühlung tritt aber plötzlich etwa bei 127° eine Veränderung derselben ein, sie werden doppelbrechend und sofern sie sich in einer Lösung befinden, ändern sie ihre Form unter gleichzeitiger Vergrösserung, da der neuen Form geringere Löslichkeit zukommt, als der regulären. Es lässt sich aus den Wachsthumsformen (Fig. 9)*) und ihrem optischen Verhalten schliessen, dass die nun entstandenen Krystalle Frankenheim's Rhomboëder sind. Kühlt sich die Lösung noch weiter ab, so entstehen bei ca. 87° die nadelförmigen rhombischen Krystalle, deren gesetzmässige Stellung gegen die rhomboëdrischen bei spontaner Umwandlung der letzteren ein ausgezeichnetes Beispiel für die erwähnte Erscheinung bieten, dass bei Umwandlung einer Modifikation in die andere, die neue im Allgemeinen in regelmässiger Stellung gegen die erste auftreten muss. Die Krystalle stellen sich nämlich derart, dass die Verticalaxe der rhombischen (d. h. die der grössten Ausdehnung entsprechende) zusammenfällt mit einer Nebenaxe der rhomboëdrischen (oder senkrecht darauf steht), Makro- oder Brachydiagonale**) dagegen zusammenfällt mit der Hauptaxe des Rhomboëders. Fig. 10 zeigt einen solchen rhomboëdrischen Krystall vor und nach der Umwandlung. Fig. 11 stellt die Wachsthumsformen eines rhomboëdrischen Krystalls dar. Die Begrenzung der rhombischen Krystalle ist eine Combination eines Prisma mit Doma, zuweilen auch mit einer Pyramide. Das Prisma ist nahezu rechtwinklig, ebenso das Doma und die Kanten der Pyramiden gegen die Prismenflächen stehen, soweit sich dies beurtheilen lässt, genau rechtwinklig zu den Prismenkanten. Makroskopisch kann man diese Modifikation in Form zolllanger Nadeln aus heisser Lösung in verdünntem Weingeist erhalten (der Alkohol ist nöthig um die Löslichkeit zu verringern; damit nicht die Krystalle filzartig durcheinander wachsen), indess konnte ich bis jetzt noch keine deutlich messbaren Krystalle erzielen. Sie wandeln sich ausserdem gewöhnlich

*) Fig. 9 *a* zeigt einen einfachen durch rasches Wachsthum verzerrten Krystall auf der Basis liegend, Fig. 9 *b* auf einer Prismenfläche. Fig. 9 *c* und 9 *d* stellen complicirtere Wachsthumsformen dieser Modifikation dar.

**) Genau lässt sich dies nicht entscheiden, da das Prisma der rhombischen Krystalle nahezu rechtwinklig ist.

schon in der Lösung, sicher aber beim Herausnehmen, um in die vierte, ebenfalls rhombische Modifikation (Fig. 12), die man bei gewöhnlicher Temperatur in ziemlich guten Krystallen aus wässrigen Lösungen erhält*). Die letzteren wurden von v. Lang**) und Marignac***) gemessen. Die Resultate weichen indess ziemlich von einander ab, so findet Marignac die Winkel von Prisma und Pyramide resp. 95° 40′ und 65° 0′, Lang dagegen erhielt die Werthe 97° 5′ und 67° 0′. Ich selbst bestimmte bei einem ziemlich guten Krystall als Prismenwinkel 95° 35′ mit Maximalabweichungen der Beobachtungen von — 16 und + 10′; die Pyramidenflächen waren unvollkommen und ergaben Werthe zwischen 66° und 68°. Erwärmt man diese vierte Modifikation immer mehr und mehr, so wandelt sie sich wieder in umgekehrter Reihenfolge in alle andern beschriebenen Modifikationen um. Bei etwa 36° entsteht die andere rhombische, bei ca. 87° die rhomboëdrische, bei 120° die reguläre, bei 168° die flüssige, bei 200° endlich die gasförmige. Die Ueberkältungen und Ueberhitzungen können um so weiter getrieben werden, einem je niedrigeren Temperaturintervall die betreffende Modifikation entspricht, und je rascher die Temperaturänderung vor sich geht.

Um die Wärmeentbindung der verschiedenen Modifikationen zu verfolgen, brachte ich einige Gramme des Salzes in ein Reagenzglas, welches im Paraffinbad bis zum Schmelzen des Salzes erhitzt wurde. Während der Abkühlung wurde in gleichen Zeitintervallen die Temperatur des letzteren bestimmt, und die sich ergebenden Werthe graphisch dargestellt (Fig. 13). Man erkennt aus dem Verlauf der erhaltenen Abkühlungskurve, dass jeweils bei der Umwandlung einer Modifikation Wärme frei wird, aber um so unsicherer, je niedriger die Temperatur war, was wohl daher rühren mag, dass die Umwandlung um so langsamer vor sich geht, je starrer die Substanz und je geringer die Unterschiede der Constitution und Dichte. Die Umwandlungspunkte fallen nicht genau zusammen mit den mit Hülfe des Mikroskops bestimmten, weil die Substanz nicht wasserfrei war, während zu jenen ersten Bestimmungen eine möglichst trockene aus einem klaren Krystall geschliffene Platte diente.

2) Salpeter.

Betrachtet man die Eigenthümlichkeit des salpetersauren Ammoniaks, vier feste Modifikationen zu besitzen, so drängt sich die Frage auf: finden sich vielleicht bei dem isomorphen Kalisalz, dem gewöhnlichen Salpeter, ähnliche Erscheinungen? In der That zeigt der Salpeter, wie schon Fran-

*) Gewöhnlich schreitet von der Berührungsstelle aus die Umwandlung langsam durch die ganze Nadel hindurch fort, so dass man den Vorgang leicht makroskopisch beobachten kann.

**) Annales des mines, 5e série, tome XII, 1857.

***) Sitzungsber. d. wien. Akademie, XXXI, 1858, 101.

kenheim erkannte, ausser der bekannten rhombischen Form in höherer Temperatur noch eine rhomboëdrische, welche sich beim Abkühlen in erstere umwandelt, während umgekehrt letztere beim Erhitzen übergeht in die rhomboëdrische Form. Die reguläre, sofern sie überhaupt existirt, ist, wie es scheint, bei Salpeter nicht mehr im Stande zu krystallisiren, so dass also der geschmolzene Salpeter der regulär krystallisirenden Modifikation des salpetersauren Ammoniaks entsprechen würde. Dass die rhomboëdrische Form isomorph ist mit der des Ammoniaksalzes, erhellt namentlich daraus, dass dieselben isomorphe Mischungen bilden. Es ist interessant zu verfolgen, wie die eigenthümliche Neigung des rhombischen salpetersauren Ammoniaks zur Bildung von vierstrahligen Wachsthumsgruppen durch allmälige Beimischung des Salpeters immer mehr und mehr verschwindet, so dass zuletzt fast regelmässig schon von Anfang an hexagonal aussehende, meist sechs- oder dreistrahlige Krystallskelette entstehen. Eine wichtige Frage ist weiter, welcher der beiden rhombischen Formen des salpetersauren Ammoniaks entspricht die rhombische des Salpeters? Die Temperaturverhältnisse machen es wahrscheinlich, dass dies die der höheren Temperatur entsprechende sei, während Lang den entgegengesetzten Fall annimmt. Entschieden wird wohl die Frage durch einige Versuche über isomorphe Mischungen beider Salze. Bei überwiegender Menge von Salpeter erhielt ich sehr schön ausgebildete salpetersaures Ammoniak enthaltende Salpeterkrystalle, deren äusserer Habitus sich umsomehr einer Combination eines hexagonalen Prismas mit Basis und Pyramide näherte, je grösser der Gehalt an Ammoniaksalz war. Diejenigen, welche am meisten der letzteren Substanz enthielten, hatten Körnerform und glichen täuschend hexagonalen Krystallen, auch in optischer Beziehung, insofern die Prismenaxe erste Mittellinie ist und die beiden optischen Axen, wie bei Salpeter, nur einen ganz kleinen Winkel mit einander einschliessen. Die Basis bildete sich bei denselben so gut aus, dass die Krystalle direkt als Platten zur optischen Untersuchung verwendet werden konnten. Es gelang mir indess nicht, den Gehalt an Ammoniaksalz in diesen Krystallen über eine bestimmte Grenze zu bringen, denn sobald der Zusatz von salpetersaurem Ammoniak zur Mischung über dieses Mass vergrössert wurde, trat plötzlich ein Sprung ein, indem sich nun, anfangs zuweilen neben den ersteren Krystallen, solche von durchaus anderem Aussehen bildeten, äusserst ähnlich den gewöhnlichen der niedrigeren Temperatur entsprechenden rhombischen Krystallen des reinen salpetersauren Ammoniaks mit vorherrschender Ausbildung des Prismas von nahezu 90° mit der Pyramide, so dass das Ganze einen fast tetragonalen Habitus hatte (untergeordnet traten noch auf: ein zweites Prisma, Brachydoma, Makro- und Brachypinakoid). Noch wichtiger als diese Uebereinstimmung der äussern Form scheint mir die Biegsamkeit der Krystalle, welche bei diesen noch recht

deutlich auftritt, wenn auch nicht ganz in der Vollkommenheit, wie bei den des reinen salpetersauren Ammoniaks. Letztere besitzen nämlich die merkwürdige Eigenschaft, dass sie sich ähnlich wie ein Faden weichen Harzes in alle möglichen Formen bringen lassen, sobald nur die Deformation hinreichend langsam geschieht. Trotz dieser Biegsamkeit sind aber die Krystalle, ganz ebenso wie ein Harzfaden, sehr spröde, und sobald durch raschen Druck oder Stoss ein kleiner Riss entsteht, setzt er sich sofort durch die ganze Masse hindurch fort und der Krystall zerspringt.

Sollte also wirklich diese zweite Art von Krystallen der gewöhnlichen rhombischen Form des salpetersauren Ammoniaks entsprechen, so ist sehr auffallend die Veränderung der optischen Eigenschaften. Beim reinen salpetersauren Ammoniak liegen nämlich, wie schon Lang beobachtete, die optischen Axen in der Ebene des Brachypinakoids, einen Winkel von ungefähr 60° bildend, und die erste Mittellinie ist senkrecht zum Makropinakoid. Bei den Mischungen mit maximalem Gehalt von Salpeter ist dagegen die Axenebene das Makropinakoid und der scheinbare Winkel der optischen Axen in Luft, sowohl durch die Basis, wie durch das Brachypinakoid betrachtet, beträgt über 120°. Uebergänge konnte ich bis jetzt nicht erhalten.

Diese isomorphen Mischungen deuten also darauf hin, dass sich auch bei Salpeter noch eine weitere rhombische Form finde, die indess einer weit niedrigeren Temperatur entsprechen müsste, als die gewöhnliche, und bereits ziemlich abweichend constituirt ist von der entsprechenden Form des salpetersauren Ammoniaks. Noch weiter würden die Temperaturgrenzen bei salpetersaurem Natron auseinander liegen, dessen vermuthlich existirende rhombische Formen selbst bei ziemlich niedrigen Temperaturen noch nicht erhalten werden können. Dass die rhomboëdrischen Krystalle dieser Substanz isomorph sind mit denen des salpetersauren Ammoniaks geht daraus hervor, dass sich leicht isomorphe Mischungen beider Salze bilden lassen mit ziemlich beträchtlichem Gehalt an salpetersaurem Ammoniak.

3) Salpetersaures Silber.

Mit dem Kalisalpeter ist auch das salpetersaure Silber isomorph, denn es lassen sich sehr schön krystallisirte isomorphe Mischungen beider Salze darstellen*); es steht also zu erwarten, dass sich auch hier ähnliche Erscheinungen finden. In der That bilden sich aus der geschmolzenen Masse Krystalle, die durchaus keine Aehnlichkeit haben mit der gewöhnlichen Form, sondern wahrscheinlich Combinationen eines sehr spitzen Rhomboëders mit Basis darstellen. Beim Abkühlen wandeln sich dieselben um

*) Ueber die isomorphen Mischungen von salpetersaurem Silber mit Kali- und Natronsalpeter vergl. auch Rose, Pogg. Ann. 102, 437 und 106, 320.

in die gewöhnliche rhombische Form, und es ist leicht mit Hülfe des früher beschriebenen Erwärmungsapparates die Temperatur so zu reguliren, dass die Trennungsfläche in der Mitte des Gesichtsfeldes bleibt, aber beim Anlassen oder Absperren des Gebläses nach der einen oder andern Seite vorrückt. Mit dieser noch unbekannten Modifikation des salpetersauren Silbers bilden die Krystalle des salpetersauren Natrons isomorphe Mischungen in Form schöner Rhomboëder. Bei grösserem Gehalt an salpetersaurem Silber werden indess die Krystalle unvollkommener, trüb und schliesslich ganz weiss. Es rührt diese Trübung, wie die mikroskopische Untersuchung lehrt, her von einer Unmasse kleiner Einschlüsse von Mutterlauge, welche wahrscheinlich verursacht sind durch die Eigenthümlichkeit der neuen Modifikation des salpetersauren Silbers nur in sehr unvollkommenen Krystallen zu krystallisiren. Unter dem Mikroskop erhält man beim langsamen Eindampfen der Lösung erst schöne Rhomboëder, dann setzen sich allmälig an die Ecken derselben Krystalle des salpetersauren Silbers an, wie dies Fig. 14 zeigt (*a* auf der Oberfläche, *b* auf der Basis liegend). Es krystallisiren also aus der Lösung zuerst Krystalle, welche reicher sind an salpetersaurem Natron und erst wenn hierdurch der Gehalt an salpetersaurem Silber beträchtlich gesteigert ist, nehmen die Krystalle ansehnlichere Mengen des Silbersalzes auf. Mit der Zeit bilden sich auch die gewöhnlichen Krystalle des salpetersauren Silbers und wachsen bei Berührung sogleich in diese zweite Art Krystalle hinein, vermögen indess nur bis zu dem den Kern bildenden Rhomboëder vorzudringen.

Beachtet man, dass unter den vier beschriebenen Körpern das salpetersaure Ammoniak der weichste, das salpetersaure Natron der härteste ist, so könnte man aus dem Verhalten derselben schliessen, dass die Temperaturgrenzen für die entsprechenden Modifikationen isomorpher Körper um so weiter auseinander liegen, je starrer dieselben sind.

4) Das Quecksilberjodid.

Ein anderer Körper, dessen Modifikationen sehr gut die Abhängigkeit ihrer Existenz von der Temperatur erkennen lassen, ist, wie längst bekannt, das Quecksilberjodid. In höherer Temperatur, z. B. aus der geschmolzenen Masse oder bei Condensation des stark erhitzten Dampfes krystallisirt dasselbe in der gelben rhombischen Modifikation, kühlt man ab, so tritt, zuweilen von selbst, jedenfalls aber beim Berühren die rothe (tetragonale) Modifikation auf, in welche sich die ganze Masse umzuwandeln strebt. Man kann nun leicht eine Temperatur erreichen, bei der die Trennungsfläche wie bei den früheren Beispielen gerade stehen bleibt, beim Erwärmen oder Abkühlen dagegen nach der einen oder anderen Seite sich verschiebt, so dass die Abhängigkeit der Stabilität beider Modifikationen von der Temperatur klar ersichtlich ist.

5) Zinn.

Aehnlich verhält sich auch Zinn, von dem aus den Untersuchungen Fritsche's*) bekannt ist, dass es sich bei niedriger Temperatur umwandelt in eine andere Modifikation von unbekannter Krystallform, welche sich durch geringere Dichte und dunklere Farbe von ersterer unterscheidet, beim Erwärmen im Wasserbade aber wieder in jene zurückverwandelt. Sind diese Beobachtungen, wie nicht zu bezweifeln, richtig, so hätten wir im Zinn einen Körper, dessen zwei feste allotrope Modifikationen die sehr merkwürdige Eigenschaft zeigen, dass die der niedrigeren Temperatur entsprechende Modifikation ein grösseres Volum einnimmt, als die der höheren entsprechende, ähnlich wie bei Wismuth und Wasser die Dichte der festen Modifikation geringer ist, als die der flüssigen, d. h. die der höheren Temperatur entsprechende.

6) Der Schwefel.

Der Schwefel krystallisirt bekanntlich aus der geschmolzenen Masse oder aus heissen Lösungen in monosymmetrischen Formen, welche sich beim Abkühlen mehr oder minder rasch in die rhombische Modifikation umwandeln, während umgekehrt letztere beim Erhitzen, wie aus der entstehenden Trübung oder noch besser an der Farbenänderung eines dünnen Blättchens im polarisirten Lichte zu erkennen, in die monosymmetrische übergehen. Man schmilzt zu diesen Beobachtungen am besten eine kleine Menge unter Deckglas auf dem Objektträger und lässt sie erstarren. Nach einiger Zeit tritt dann die Umwandlung in die rhombische Modifikation ein, und man kann nun leicht die Temperatur auf einem Punkte halten, bei dem die Grenzfläche beider Modifikationen eben unbeweglich bleibt, aber bei der geringsten Aenderung nach der einen oder andern Seite ausweicht, je nachdem man abkühlt oder erwärmt.

7) Das doppeltchromsaure Kali.

Wie bekannt krystallisirt dasselbe beim Erstarren nicht sogleich in der gewöhnlichen Modifikation, geht aber beim Abkühlen in diese über. Umgekehrt wandelt sich letztere beim Erhitzen um in die erstere. Unter dem Mikroskop lassen sich beide Erscheinungen leicht verfolgen, wenn man den Objektträger nicht direkt auf den Objekttisch, sondern auf ein Drahtnetz bringt und die Linsen des Objektivs durch Schirme von Glimmer oder umgeleitetes Wasser vor dem schädlichen Einfluss der Hitze schützt.

8) Der Kupfervitriol.

Bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirt derselbe wie bekannt in den schönen grossen asymmetrischen Krystallen, bei höherer Temperatur erhielt ich dagegen Krystalle von ganz anderem Aussehen, welche sich beim

*) Memoires de l'Academie Imperiale des sciences de St. Petersbourg, VII série, tome XV, Nr. 5.

Abkühlen in erstere umwandelten. Beim Erwärmen schritt die Umwandlung wieder rückwärts.

9) Eisenvitriol.

Aus der heissen, etwas angesäuerten Lösung von Eisenvitriol krystallisirt beim Erkalten nicht sogleich die gewöhnliche wasserhaltige Modifikation, sondern eine von durchaus anderem Ansehen, welche indess jedenfalls mit der gleichen Menge Krystallwasser verbunden ist, denn wenn bei fortschreitender Abkühlung auch die gewöhnliche Modifikation auftritt, wächst diese sofort in jene eigenthümlichen Krystalle hinein mit einer Schnelligkeit, welche es durchaus unwahrscheinlich macht, dass hierbei, wie man vermuthen könnte, eine Wasseraufnahme stattfindet. Beim Erwärmen verlangsamt sich die Umwandlung, kann indess nicht rückgängig gemacht werden, da die Krystalle vorher zerfallen in gesättigte Lösung und wasserärmeres Salz.

10) Kohlensaurer Kalk, Kohlenstoff, arsenige und antimonige Säure, Titansäure u. s. w.

Bei diesen Körpern ist die Cohäsion so bedeutend, dass selbst bei Berührung der beiden Modifikationen die Umwandlung nur schwierig oder gar nicht hervorzurufen ist, es muss daher unentschieden bleiben, ob diese Modifikationen wirklich den physikalisch polymeren beizuzählen sind, was indess dadurch wahrscheinlich gemacht wird, dass sich die einen eher in höherer, die andern bei niedriger Temperatur bilden.

3) Umwandlung fester Modifikationen in flüssige.

Ist die aus einer festen Molekülverbindung sich bildende neue Modifikation nicht ebenfalls fest, sondern flüssig, so fällt der hindernde oder begünstigende Einfluss der Krystallisationskraft weg. Es wird die Umwandlung bei einem ganz bestimmten Temperaturpunkte eintreten müssen, d. h. die Temperatur des Schmelzens, wie ja der Uebergang aus einer festen in eine flüssige Modifikation genannt wird, muss eine von zufälligen äusseren Einflüssen durchaus unabhängige sein, nur der Druck, welcher auf dem Ganzen lastet, insofern er die Trennung der alten oder die Bildung der neuen Moleküle beeinflusst, wird im Stande sein, merkbare Aenderungen dieses Schmelzpunkts hervorzubringen, positive oder negative, je nachdem die Substanz beim Uebergang in den festen Zustand sich contrahirt oder ausdehnt. Ferner wird, weil das Wesen des Vorgangs in einer Zersetzung besteht, derselbe von Wärmeabsorption begleitet sein müssen. Beides ist in der That bei allen den zahlreichen hierher gehörigen Fällen beobachtet worden, daher gilt stets der Schmelzpunkt einer Substanz als eine für dieselbe ganz charakteristische Constante. Genau betrachtet wird indess in diesen Fällen die Umwandlung keine vollständige sein, denn im Allgemeinen wird sich ein Theil der festen Moleküle in der entstandenen

Flüssigkeit lösen, so dass wir eine Mischung fester und flüssiger Moleküle erhalten, deren Mengenverhältniss, wie in den analogen Fällen von Dissociation, wesentlich durch die Temperatur bedingt sein wird.

Ist die Dichte des festen Körpers grösser als die des flüssigen, so wird sich in Folge der allmäligen Zersetzung der in ihr noch enthaltenen festen Moleküle die geschmolzene Masse beim Erwärmen über den Schmelzpunkt im Anfange unverhältnissmässig rasch ausdehnen, dann indess langsam und regelmässiger. Ist indess die Dichte der festen Modifikation, wie bei Wasser, geringer, so wird unter denselben Umständen anfänglich nur eine sehr geringe Ausdehnung eintreten oder gar eine negative, d. h. eine Contraction, auf welche ein Dichtigkeitsmaximum folgt, und hierauf erst eine anfänglich beschleunigte, dann normale Ausdehnung, wie es durch die Erfahrung bestätigt wird.

In den besprochenen Fällen entsprach der feste Körper immer der niederen Temperatur; nach Dem, was wir früher bei Zinn und Wismuth, und soeben bei Wasser (und Jodsilber) bemerkten, könnte es auch vorkommen, dass derselbe der höheren Temperatur entsprechen würde. Dies findet in der That statt bei Selen und Phosphor; denn hält man das gewöhnliche amorphe Selen längere Zeit auf einer höheren Temperatur, bei welcher es zähflüssig ist, so wandelt es sich allmälig um in die krystallinische graue Modifikation. Aehnlich entsteht bekanntlich aus gewöhnlichem gelbem Phosphor der rothe. In derartigen Fällen tritt noch ein Zweites hinzu, was die Umwandlung hemmt, die Arbeit, welche nöthig ist, trotz der Abkühlung die Cohäsion zu verringern, während bei den früheren Fällen dieselbe vermehrt wurde, was natürlich gerade umgekehrt die Umwandlung begünstigt. Diesem Umstand ist es wohl zuzuschreiben, dass bei Selen und Phosphor eine Rückumwandlung der unlöslichen Modifikationen nicht mehr eintritt*) und es erklärt sich weiter, dass die durch das Licht oder durch chemische Mittel gespaltenen Moleküle sich zu diesen starren Modifikationen vereinigen**).

*) Bei Selen ist allerdings eine Rückumwandlung möglich in dem Falle, wenn es noch mit der zähflüssigen, rothen Modifikation in Berührung ist. Es ist nämlich in dieser Modifikation löslich, wie aus den im folgenden Abschnitt zu besprechenden Farbenänderungen der letzteren bei Temperaturänderungen und der Art und Weise seiner Ausscheidung (in Krystallen) hervorgeht. Bei den Molekülen, welche sich in Lösung befinden, fällt der Einfluss der Cohäsion fort; sie können sich also umwandeln, neue gehen in Lösung über, wandeln sich ebenfalls um u. s. f., bis schliesslich die ganze feste Masse auf diese Weise umgewandelt ist. In der That sieht man bei der Abkühlung die grauen Krystalle allmälig kleiner werden, wie bei einer Auflösung, während gleichzeitig die Farbe der Flüssigkeit sich aufhellt, was beweist, dass eine Umwandlung der gelösten Moleküle eintritt, denn sonst müsste sie selbstverständlich dunkler werden.

**) Die Ausscheidung des rothen Phosphors aus der Verbindung mit Jod lässt sich leicht unter dem Mikroskop verfolgen, wenn man ein Stückchen Jod in eine dünne Schicht

4) Umwandlung flüssiger Modifikationen in feste.

Tritt beim Erwärmen Dissociation der in Lösung enthaltenen Moleküle des festen Körpers ein, so wird umgekehrt bei der Abkühlung Rückbildung derselben stattfinden müssen. Wo sich im ersten Falle die Flüssigkeit anfänglich rasch ausdehnte, wird sie sich nun gegen den Schmelzpunkt hin rasch zusammenziehen, wo dagegen Contraktion eintrat, wird hier umgekehrt in der Nähe des Erstarrungspunkts ein Dichtigkeitsmaximum und darauf Ausdehnung eintreten. Dass, ähnlich wie die vorige Erscheinung von Wärmeabsorption, diese von Wärmeentbindung begleitet sein muss, ist ohne Weiteres ersichtlich und wird auch durch die Erfahrung bestätigt.

In einer anderen Arbeit soll gezeigt werden, dass sich ein Körper aus seiner Lösung während einer gegebenen Zeit und bei gleicher Zähigkeit der Flüssigkeit in um so vollkommenerer krystalliner Form ausscheidet, je besser er in derselben löslich ist. Wir dürfen daher beim Erstarren einer Flüssigkeit, welche die betrachtete normale Ausdehnung zeigt, erwarten, dass der feste Körper in krystallinischer Form auftrete, was gleichfalls durch die Erfahrung bestätigt wird. Es wird weiter aus jener Arbeit hervorgehen, dass die Entstehung von Wachsthumsskeletten bedingt ist durch den um wachsende Krystalle sich bildenden, relativ substanzarmen Hof. Ein solcher muss sich offenbar auch bei den hier in Betracht kommenden Fällen bilden, da die Ersetzung der durch den Krystall entzogenen Moleküle nicht momentan stattfindet, sondern, wie in allen ähnlichen Fällen von Wiedervereinigung dissociirter Bestandtheile, eine gewisse Zeit beansprucht. Der Hof wird sich deshalb um so besser ausbilden, je rascher das Wachsthum erfolgt; deshalb werden wir um so zartere Krystallskelette erhalten, je schneller die Masse erstarrt, wie dies in der That stattfindet.

Um die beim Erstarren geschmolzener Massen auftretenden Höfe sichtbar zu machen, ist mir nur eine einzige Erscheinung bekannt, das eigenthümliche Verhalten der aus geschmolzenen Massen sich ausscheidenden Krystalle gegen Luftblasen. Sehr schön zeigt sich die Erscheinung bei einer Mischung von geschmolzenem salpetersaurem Silber und salpetersaurem Natron. Sobald ein Krystall eine Luftblase erreichte, wurde dieselbe unter Strömungserscheinungen fortgestossen, blieb sie aber wirklich daran haften, so wurde sie momentan vom Krystall umwachsen, welcher sodann wieder ruhig seinen früheren Weg fortsetzte. Noch auffallender, wenn auch nicht so deutlich, zeigt sich der Vorgang bei der aus geschmolzener Masse krystallisirenden Modifikation von Isohydrobenzoïnbiacetat.

---

geschmolzenen Phosphors bringt und das Fortschreiten der Umwandlung beobachtet. Erst färbt sich die Flüssigkeit durchsichtig roth, zuweilen unter Bildung von Krystallen (von Jodphosphor). Dann tritt plötzlich die Ausfällung des Phosphors aus der Verbindung mit Jod in äusserst feinen Flocken ein, welche sich zu einem dichten opaken amorphen Aggregat zusammenfügen.

Sobald irgendwo an der Oberfläche eines solchen Krystalls eine Vakuole durch Contraktion der Masse) entsteht, wird sofort unter derselben ein Fortsatz gebildet, der rasch aus der Masse herauswächst, die Luftblase stets vor sich herschiebend und ihr überall nachfolgend, was immer für Bahnen sie beschreiben möge (Fig. 15). Zur Erklärung dieser Erscheinungen erwähne ich eine bereits von Weber*) beobachtete eigenthümliche Erscheinung bei Harzniederschlägen. Befindet sich in dem capillaren Raum unter dem Deckglase eine Luftblase auf der einen Seite an Alkohol, auf der andern an Wasser grenzend, so tritt alsbald eine heftige Strömung des Alkohols gegen die Luftblase ein, welche offenbar hervorgerufen wird durch die Ausbreitung und nachherige Absorption des Alkohols längs der Wasseroberfläche. Ganz ähnlich wird sich die weniger concentrirte Flüssigkeit in der Nähe des Krystalls auf der Oberfläche der concentrirteren auf der anderen Seite der Blase ausbreiten und dadurch die besprochene Strömung hervorrufen.

Betrachten wir nun näher den Temperaturpunkt, bei welchem die Erstarrung stattfindet. Ist die Flüssigkeit in Berührung mit einem Krystall der festen Modifikation, so wird bei fortgesetzter Abkühlung ein Punkt kommen, wo die Attraktion der Moleküle durch den Krystall diejenige durch die Moleküle der Flüssigkeit überwiegt, der Punkt der Sättigung, nach dessen Ueberschreiten sich natürlich die Moleküle der Reihe nach an den festen Krystall anlegen werden. Ist aber kein solcher Krystall in Berührung mit der geschmolzenen Masse, dann wird ein ganz ähnlicher Fall eintreten, wie wir ihn bei festen Modifikationen kennen lernten; es wird möglich sein, die Substanz mehr oder minder weit unter diesen Temperaturpunkt abzukühlen, bei welchem sie sich umwandeln würde, wenn sie mit einem Krystall in Berührung wäre. Aeussere Einflüsse, namentlich Erschütterungen können aber hier wie dort einzelne Moleküle zum Zusammengehen zu einem Krystall veranlassen, worauf dann sofort die Vergrösserung dieses Krystalls, d. h. die Umwandlung der Masse erfolgt. Aus diesem Grunde wird der Erstarrungspunkt nicht wie der Schmelzpunkt ein fester Temperaturpunkt sein, sondern innerhalb mehr oder minder weiter Grenzen schwanken. Ist, wie bei Wasser, die feste Modifikation weniger dicht, so wird sich die Zunahme der Menge der festen Moleküle innerhalb der Flüssigkeit natürlich auch im überschmolzenen Zustand offenbaren müssen durch fortgesetzte Ausdehnung der Flüssigkeit bei weiterer Abkühlung. Ist die Viskosität der Flüssigkeit beträchtlich, so lässt sich der Fall denken, dass die Moleküle durch die Zähigkeit der Masse an der Aneinanderreihung zum Krystall gehindert werden, d. h. die Umwandlung allmälig soweit fortschreitet, dass schliesslich nahezu die ganze Masse

*) Leipz. Ber. 1854, pag. 57—67. Pogg. Ann. XCIV, 447.

in ein Aggregat von Molekülen der festen Modifikation umgewandelt ist. d. h. in eine amorphe Masse. Da, ausser auf diese Weise, die Stoffe nur amorphe Struktur annehmen, wenn sie aus Flüssigkeiten niedergeschlagen werden, in welchen sie (physikalisch) unlöslich sind, oder aus zähflüssigen Lösungen, deren Viskosität durch Entziehen des Lösungsmittels immer weiter steigt, so sieht man deutlich, dass Amorphie ein labiler Zustand ist, hervorgebracht durch die Hemmung der Krystallisationskraft, sei es durch Viskosität oder Schwerlöslichkeit. Amorphie ist also keine besondere allotrope oder sonstige, auf verschiedener Constitution der Moleküle beruhende Modifikation, sondern ein besonderer Zustand einer solchen, verknüpft durch die aus sehr kleinen Individuen zusammengesetzten Krystallaggregate mit dem andern Extrem derselben, dem krystallinen Zustand. Es ist aber damit natürlich keineswegs gesagt, dass, wenn bei einem Körper eine amorphe und eine krystalline Modifikation existirt, diese immer identisch seien; es kann sehr wohl die der amorphen entsprechende unter den bestehenden Umständen unfähig sein zu krystallisiren, während die andere von dieser verschiedene Modifikation so bedeutende Krystallisationskraft besitzt, dass sie nicht amorph zu erhalten ist. Durch diese Bemerkungen dürfte sich das zuweilen auffallend verschiedene Verhalten amorpher und krystalliner Zustände derselben Substanz, z. B. von glasiger und porcellanartiger arseniger Säure, von denen erstere wahrscheinlich der rhombischen Modifikation entspricht, ungezwungen erklären lassen.

Besitzt eine Substanz das Vermögen, in der besprochenen Weise allmälig amorph zu erstarren, dann geht natürlich die Ausdehnungscurve rasch aber continuirlich herunter, bis nahezu zur Dichte des krystallisirten Körpers. Dass wirklich die Viskosität es ist, welche die Krystallisation verhindert, muss daraus geschlossen werden, dass die Krystalle in solchen Fällen mit grösster Regelmässigkeit als Sphärokrystalle, d. h. vielfach verzweigt und gekrümmt, erscheinen; dass aber Dies durch den Einfluss der Viskosität auf die richtende Wirkung der Krystallisationskraft veranlasst wird, soll in der erwähnten späteren Arbeit gezeigt werden. Durch Erwärmen wird die Viskosität verringert, es müsste also die Krystallisation erleichtert werden; in der That beobachtet man, wenn man ein Präparat von amorphem Schwefel oder Chlorzink unter dem Mikroskop während der Entglasung erwärmt, eine leichtere Krystallisation bis zur Ausbildung ganz regelmässiger Krystalle. In andern Fällen aber (z. B. Isohydrobenzoïnbiacetat) geht vorher die Umwandlung rückwärts, die Krystalle beginnen sich wieder aufzulösen, d. h. zu schmelzen. Bei der Abkühlung wird umgekehrt das Wachsthum immer mehr und mehr gestört, die Krystalle krümmen und verzweigen sich zu sphärolithischen Aggregaten und hören zuletzt ganz auf sich zu vergrössern.

Betrachten wir noch zum Schlusse diejenigen Fälle, bei welchen die

Flüssigkeit der niedrigeren Temperatur entspricht. Ist die feste Modifikation in derselben löslich, so wird bei Erhöhung der Temperatur die Flüssigkeit sich allmälig contrahiren bis zur Ausscheidung der festen Modifikation und sich ausserdem immer dunkler färben, wenn letztere eine dunkle Farbe besitzt. Natürlich wird in diesem Falle die Ausscheidung krystallinisch erfolgen; ist indess die feste Modifikation unlöslich, so kann sie nur in amorphen Flocken ausfallen, ohne vorausgehende Contraktion und dunklere Färbung der Lösung. In beiden Fällen ist ausserdem eine Ueberhitzung der Flüssigkeit sehr leicht möglich, da entgegen der ausdehnenden Kraft der Wärme die Cohäsion der Substanz vergrössert werden muss. Ein Beispiel für den ersteren Fall bietet das Selen, für den zweiten der Phosphor.

Unter dem Deckglas auf dem Objektträger geschmolzen, erscheint das Selen als hellroth durchsichtige Flüssigkeit. Erwärmt man vorsichtig immer weiter, so treten bald in dieser Flüssigkeit, während sie sich immer dunkler färbt, da und dort schwarze Punkte auf, die sich immer mehr und mehr vergrössern und dadurch als sphärolithische Aggregationen von Krystallen der unlöslichen, grauen Modifikation zu erkennen geben. Dass diese grau durchsichtigen Krystalle in der rothen Flüssigkeit schwarz erscheinen, hat, wie sich bei der spektroskopischen Untersuchung der Absorptionsverhältnisse zeigte, seinen Grund darin, dass die Krystalle selbst fast alles Licht, wenn auch sehr geschwächt, durchlassen bis auf das äusserste Roth, die Flüssigkeit dagegen umgekehrt beinahe alles bis auf diese Stelle im Roth absorbirt, so dass beide übereinander geschichtet alles Licht absorbiren. Herrscht also die Flüssigkeit vor, so erscheint die Masse roth, herrschen dagegen die Krystalle vor, so erscheint dieselbe grau. Bald erfüllen diese das ganze Gesichtsfeld und endlich schmilzt die ganze Masse zu einer kaum mehr durchsichtigen dunklen Flüssigkeit zusammen. Lässt man nun wieder langsam abkühlen, so treten erst die Sphärokrystalle der grauen Modifikation auf, und während diese sich langsam aber beständig wieder verkleinern, nimmt auch die dunkle Färbung der Flüssigkeit rasch ab, und wir erhalten schliesslich wieder die ursprüngliche hellrothe, welche bei fortgesetzter Abkühlung zu der gewöhnlichen amorphen rothen Modifikation erstarrt. Geschieht die Abkühlung rasch, so entstehen die Krystalle der grauen Modifikation nicht, sondern die Flüssigkeit geht allmälig aus dem dunklen Zustande über in den hellrothen. Ebenso verhält es sich bei raschem Erwärmen, indem auch hier zuweilen noch momentan schwarze Krystalle entstehen und wieder verschwinden, zuweilen aber direkt der Uebergang aus dem rothen Zustand in den dunklen erfolgt.

Wird die gewöhnliche leichtflüssige Modifikation des Phosphors längere Zeit auf höhere Temperatur erhitzt, so erstarrt dieselbe allmälig zu einer amorphen rothen Masse. Wahrscheinlich ist die Cohäsion der Theilchen dieser rothen Modifikation so beträchtlich, dass ihre Anziehung durch die

leichtflüssige nicht ausreicht, sie in Lösung überzuführen. Dass die Ursache der amorphen Ausscheidung wirklich in der Unlöslichkeit des rothen Phosphors in dem gewöhnlichen zu suchen ist, erhellt daraus, dass derselbe unter anderen Umständen wohl fähig ist, Krystalle zu bilden, nämlich beim Erstarren der strengflüssigen Modifikation (geschmolzener rother Phosphor) oder aus der Lösung in Blei*).

5) Umwandlung fester Modifikationen in gasförmige und umgekehrt.

Im Wesentlichen durchaus ähnlich der eben besprochenen Umwandlung fester Körper in flüssige, wird die in gasförmige verlaufen. Es wird ganz ebenso eine Lösung des festen Körpers in dem Gase stattfinden, aber bei der Abkühlung wird niemals, wie bei Flüssigkeiten, diese Lösung einen derartigen Grad von Zähigkeit annehmen können, dass dadurch die Beweglichkeit der Moleküle wesentlich gestört und der Condensationspunkt verändert würde. Während also bei der Umwandlung in eine flüssige Modifikation nur der Schmelzpunkt ein durchaus constanter Punkt war, wird bei der Umwandlung in gasförmige sowohl der Verdampfungs- wie der Condensationspunkt bei gegebenem Druck ein fester sein, wie dies denn auch die Erfahrung bei den vielen hierher gehörigen Fällen bestätigt. Es muss indess ausdrücklich hervorgehoben werden »bei gegebenem Druck«, denn schon bei der Umwandlung in eine flüssige Modifikation spielte dieser eine wesentliche Rolle, indem er je nach den Umständen die Bildung oder Zerspaltung der Moleküle begünstigt oder hemmt. Hier wird derselbe noch von weit grösserem Einflusse sein, denn offenbar muss seine Wirkung um so merklicher werden, je mehr die Substanz compressibel, je mehr sie überhaupt gegen Druck empfindlich ist. Erhitzen wir also eine passende Substanz bei constantem Drucke, so wird bei Temperaturen, oberhalb einer bestimmten, Verdampfung, unterhalb Condensation eintreten. Bei einem andern Druck wird sich zwar die Erscheinung im Wesentlichen wiederholen, aber der bestimmte Temperaturpunkt, bei welchem sie stattfindet, wird sich geändert haben und zwar im gleichen Sinne wie der Druck, da letzterer ja die Ausdehnung der Substanz, also die Trennung der Moleküle hemmt. Erhitzen wir deshalb eine solche Substanz, z. B. Jod, in einem geschlossenen Gefässe, so wird Verdampfung eintreten bis der Dampf eine bestimmte Tension erreicht hat. Weitere Verflüchtigung wird erst dann erfolgen, wenn wir weiter erhitzen, wodurch aber natürlich in demselben Maasse auch der Druck steigt. Es lässt sich daher der Fall denken, dass man durch fortgesetztes Erhitzen zu einer Temperatur gelange, bei welcher die festen Moleküle nicht mehr bestehen können, aber

* Denn die so dargestellten schwarzen Krystalle sind wohl identisch mit den aus geschmolzenem Phosphor erhaltenen.

in Folge des herrschenden Drucks auch keine weiteren gasförmigen sich bilden können. Dann muss natürlich Umwandlung in eine dritte Modifikation eintreten, welche aller Erwartung nach flüssig sein muss, d. h. der Körper muss schmelzen, wie dies auch die Erfahrung lehrt. Anders verhält sich die Sache, wenn wir einen derartigen Körper an freier Luft erhitzen. Es kommt alsdann nur der Partialdruck des über der Substanz lagernden Dampfes in Betracht, und da dieser durch Diffusion und Strömung fortwährend entfernt wird, so wird bei jeder Temperatur Verdampfung eintreten, indess um so reichlicher, je rascher der Dampf entfernt wird und je höher die Temperatur. Die Verdampfung kann natürlich nur an der Oberfläche stattfinden, denn gesetzt, sie würde an einem Punkte im Innern beginnen, so müsste dort der Druck sofort derart anwachsen, dass die Umwandlung wieder aufhören müsste.

6) Umwandlung flüssiger Modifikationen in flüssige und gasförmiger in gasförmige.

Die Erscheinungen bei der Umwandlung flüssiger Modifikationen in flüssige oder gasförmiger in gasförmige, werden insofern durchaus ähnlich sein, als kein schroffer Uebergang stattfinden kann, sondern die Moleküle der neu entstehenden sich mit denen der ursprünglichen Modifikation mischen werden, derart, dass ihr Mengenverhältniss, wie bei allen Fällen von Dissociation, wesentlich durch die Temperatur bestimmt ist, nämlich so, dass mit steigender resp. sinkender Temperatur die Menge der neu entstehenden Modifikation auf Kosten der andern immer mehr und mehr zunimmt, bis schliesslich die letztere vollständig verschwunden ist. Der Uebergang wird also ein ganz allmäliger sein und sich bei gefärbten Medien kundgeben durch allmälige Aenderung der Farbe. Hierdurch lässt sich derselbe leicht verfolgen bei Jodsilber. Nach den Beobachtungen von Rodwell*) besitzt diese Verbindung eine zähflüssige und eine leichtflüssige Modifikation. Die erstere hat eine hellgelbrothe Farbe, die leichtflüssige eine dunkelbraunrothe. Betrachtet man eine dünne Schicht der ersteren bei allmäliger Erwärmung unter dem Mikroskop, so färbt sie sich immer dunkler, erst langsam, dann in der Nähe einer bestimmten Temperatur (450°) sehr rasch, bis die Farbe der leichtflüssigen erreicht ist; so dass es, wäre nicht die Trennungsfläche der beiden Modifikationen eine durchaus unbestimmte und verwaschene, fast den Anschein hat, es sei die rothe Modifikation eine feste krystallinische, welche nun an einzelnen Stellen zu schmelzen beginne. Durch das Spektroskop betrachtet, zeigt sich diese Aenderung der Farbe hervorgebracht durch die Verbreiterung eines Absorptionsbandes, welches anfänglich bis hellblau reichte, dann allmälig gegen gelb hin fortschreitet und endlich sich fast plötzlich auch

*) Chem. News **30**, 288; **31**, 4. Chem. Jahresber. **1874**, 72.

über das Gelb ausdehnt, so dass nur noch ein Streifen Roth übrig bleibt. Beim Abkühlen wiederholen sich selbstverständlich diese Erscheinungen in umgekehrter Reihenfolge. Die rasche Umwandlung bei einem bestimmten Punkte erinnert sehr daran, dass hier ein Fall vorliegt, welcher einen gewissen Uebergang bildet zur Umwandlung fester Körper in flüssige und umgekehrt, da ja auch die zähflüssige Modifikation nicht eigentlich mehr Flüssigkeit genannt werden kann, sondern bereits einen recht merklichen Grad von Cohäsion besitzt.

Natürlich muss sich die Aenderung der innern Constitution auch in der Aenderung der Dichte zeigen. Besonders auffallend wird diese, wenn die der höheren Temperatur entsprechende Flüssigkeit grössere Dichte besitzt, indem dann eine allmälige Contraktion der Masse eintreten muss. Ein Beispiel für diesen Fall bietet der Schwefel, welcher bekanntlich zwei flüssige Modifikationen besitzt, von denen die zähere bei höherer Temperatur auftritt und bei langsamerem Abkühlen sich wieder in die dünnflüssige zurück umwandelt. Vergleicht man diese Erscheinungen mit den analogen bei Selen, so entspricht offenbar der hellrothen Flüssigkeit der leichtflüssige Schwefel (dem amorphen Selen also der leichtflüssige überschmolzene Schwefel), der grauen krystallinen und weit dichteren Modifikation der dichtere zähflüssige und ebenfalls in Schwefelkohlenstoff unlösliche Schwefel, endlich der dunklen Flüssigkeit der durch weiteres Erhitzen wieder dünnflüssig gewordene zähe Schwefel.

Die Umwandlung gasförmiger Modifikationen in andere gasförmige lässt sich am einfachsten verfolgen an der allmäligen Aenderung der Dichte, welche sich in der Nähe einer bestimmten Temperatur sehr bedeutend ändern muss, wie dies bei Schwefel- und Selendampf längst bekannt ist. Ob indess diese beiden Fälle wirklich hieher gehören oder in das Gebiet der chemischen Dissociation, ist nicht ohne Weiteres zu entscheiden. Dasselbe gilt von dem Dampfe der Untersalpetersäure, dessen Dissociation sich bekanntlich so schön an der Aenderung seiner Farbe beobachten lässt.

7. Umwandlung flüssiger Modifikationen in gasförmige und umgekehrt.

Da im vorigen Falle die Aggregatzustände der beiden Modifikationen nur geringe Unterschiede zeigten, so konnte ein continuirlicher Uebergang der einen Modifikation in die andere stattfinden. Hier ist dies im Allgemeinen nicht mehr möglich, denn die Cohäsion der Flüssigkeitsmoleküle*)

*) Eine Flüssigkeit ist nicht ein Körper, der keine Cohäsion hat, wie dies zuweilen angegeben wird, sondern einer, dessen Cohäsion zu gering ist, um die Moleküle entgegen der Wärmeabstossung in bestimmter gegenseitiger Stellung zu erhalten, welcher also niemals mit krystallinischer Struktur auftreten kann.

ist zu bedeutend, als dass sie durch die sich eindrängenden Gasmoleküle aufgehoben werden könnte. Sobald also bei einem bestimmten Druck der Gehalt an Gasmolekülen ein bestimmtes Maass überschreitet, können diese nicht mehr aufgenommen werden, sie entweichen daher aus der Flüssigkeit. Erhitzen wir daher eine Flüssigkeit bei gegebenem Druck über eine bestimmte Temperatur, so wird Verdampfung eintreten, kühlen wir sie ab unter einen bestimmten Punkt, so wird Condensation erfolgen. Beide Punkte sind, wie im Falle der Verdampfung eines starren Körpers, vollständig fest und fallen zusammen. Bei Erhitzung im geschlossenen Gefässe oder im freien leeren Raum werden sich ebenfalls im Wesentlichen dieselben Erscheinungen zeigen, wie in diesem letzteren Falle, dagegen ist bei einer Flüssigkeit möglich, dass auch im Innern derselben die Gasausscheidung beginnt und zwar in zwei Fällen: 1) wenn die Flüssigkeit derart rasch erhitzt wird, dass trotz der Verdampfung an der Oberfläche die Dampftension die des Raumes über der Flüssigkeit um etwas mehr übertrifft, als der auf dem bestimmten Punkte innerhalb der Flüssigkeit lastende Druck der letzteren beträgt. 2) Wenn sich innerhalb der Flüssigkeit Blasen eines indifferenten Gases befinden, in welche die Flüssigkeit verdampft; der Druck in der Blase ist gleich der Summe des Drucks des Gases und des Dampfes, wird also leicht grösser werden als die Summe der Dampftension und des Druckes der über der Blase stehenden Flüssigkeit. Tritt dieser Fall ein, so wird sich die Blase vergrössern, d. h. es wird Verdampfen in einem Punkte innerhalb der Flüssigkeit (Sieden) eintreten, eine Erscheinung, die natürlich aufhören wird, sobald die Gasblasen erschöpft sind (Siedeverzug**). Vor der Verdampfung einer Flüssigkeit werden also bereits Gasmoleküle in derselben gelöst sein, daher wird, wie dies auch die Tabellen der Ausdehnungscurven bestätigen, die Ausdehnung einer Flüssigkeit gegen den Siedepunkt hin rasch zunehmen. Ebenso wird der entstandene Dampf Flüssigkeitsmoleküle enthalten, oder umgekehrt, unter die Moleküle des Dampfes werden sich in der Nähe des Condensationspunktes Moleküle der Flüssigkeit mischen, es wird also die Contraktion in der Nähe dieses Punktes rasch zunehmen, wie die Erfahrung ebenfalls bestätigt. Bei Essigsäuredampf wurde sogar durch Naumann*) der direkte Beweis geführt, dass die Aenderung der Dichte herrühre von der Bildung complicirterer Moleküle.

Die Menge der in dem Dampfe enthaltenen Flüssigkeitsmoleküle wird natürlich wesentlich auch von dem Drucke des Dampfes abhängen, da dieser die Moleküle einander näher bringt, also ihre Verbindung wesentlich erleichtert. Da hierdurch aber der Aggregatzustand der Mischung sich

*) Vgl. Gernez, Ann. d. chim. et d. phys. **1874**, 69.

**) Molekülverbindungen, pag. 33.

immer mehr dem flüssigen nähert, so ist ebenfalls denkbar, dass man schliesslich einen Druck erreiche, bei welchem wirklich ein continuirlicher Uebergang stattfindet, d. h. die Dichte oder das Volum sich nicht plötzlich ändert, sondern allmälig, die Substanz also continuirlich aus dem gasförmigen Zustand in den flüssigen übergeht. In der That lässt sich dieser Druck bei vielen Gasen erreichen, wie es aus den schönen Untersuchungen von Andrews*), namentlich über die Kohlensäure, sehr klar hervorgeht.

In der Nähe des Schmelzpunktes einer Substanz ändert sich die Dampftension derselben stetig. Würde der Dampf der flüssigen Modifikation nur Moleküle der flüssigen enthalten, der der festen nur solche der festen, so wäre dies nicht möglich. Es folgt also, was sich eigentlich schon a priori vermuthen lässt, dass in der Nähe des Schmelzpunktes der Dampf der Substanz sowohl Moleküle der festen wie der flüssigen Modifikation enthalten muss, deren Mengenverhältniss durch die Temperatur bestimmt wird, ganz ähnlich wie das zweier in Lösung befindlicher festen Modifikationen. Unterhalb des Schmelzpunkts kann sich deshalb aus einem solchen Dampfe sowohl der feste wie der flüssige (überschmolzene) Körper ausscheiden, ersterer in Form von Krystallen, letzterer in Tropfen- (nicht Bläschen-)Form, wofern nämlich die Lösung in Bezug auf beide übersättigt ist. Dies wird im Hofe der Krystalle, ganz ähnlich wie in dem citirten Falle, im Allgemeinen nicht mehr stattfinden. Dort wird nur noch die feste Modifikation den Sättigungsgrad überschreiten, aber nicht mehr die flüssige, da ja unterhalb des Gefrierpunkts die Menge der flüssigen Modifikation geringer sein wird, als die der festen. Befinden sich also vor einem wachsenden Krystall Tropfen des condensirten Gases, so werden sich diese vor dem Krystall auflösen müssen. Ist das Gas gemischt mit einem indifferenten Gase, so hat dies, wie ohne Weiteres zu übersehen, auf das Wesentliche des Vorgangs keinen Einfluss. Sehr schön lässt sich die Erscheinung manchmal an gefrorenen Fensterscheiben beobachten, wenn mitten unter den Tröpfchen condensirten Wassers sich ein Eiskrystall bildet. Dieser ist dann (wenn die Tröpfchen hinreichend klein sind) regelmässig von einem ziemlich breiten Hofe umgeben, und in dem Maasse, als er weiterwächst, verschwinden vor ihm die Flüssigkeitstropfen. Leichter lässt sich der Versuch mit Nitrophenol wiederholen, indem man etwas von der Substanz auf einen Objektträger bringt, in kleiner Entfernung darüber einen zweiten erwärmten Objektträger befestigt und nun den ersteren erhitzt. Es condensirt sich alsdann auf dem zweiten der Dampf anfänglich in Tropfenform, allmälig aber, beim Sinken der Temperatur, bilden sich Krystalle, welche sich bald mit einem Hof umgeben, der dadurch entsteht, dass die in ihrer nächsten Umgebung befindlichen Tröpfchen verdampfen.

*) Pogg. Ann. Ergänzungsband V, pag. 64.

Man sieht also, wie diese Theorie der Molekularverbindungen eine Menge von Thatsachen erklärt, die vom Standpunkte der Theorie der einfachen Moleküle durchaus unverständlich erscheinen. Namentlich zeigen diese letzteren Erscheinungen der Lösung fester in flüssigen Modifikationen und solcher untereinander sehr deutlich den Grund der ausgesprochenen Analogie, welche stattfindet, einerseits zwischen geschmolzenen Massen und Lösungen, andererseits zwischen verdampfenden Flüssigkeiten und Absorptionen von Gasen. Berücksichtigt man noch weiter die Analogie der beschriebenen Modifikationen mit den Verbindungen von verschiedenem Wassergehalt, so ist die Existenz von allotropen Modifikationen in dem früher definirten Sinne kaum zu bezweifeln. Ich gehe daher nun über zu der zweiten Frage, betreffend die Existenz physikalisch metamerer Modifikationen, d. h. solcher, deren physikalische Moleküle sich unterscheiden durch die Anordnung der sie zusammensetzenden chemischen. Auf diese würde man wohl am besten, falls sie krystallisirt sind, die Bezeichnungen Dimorphie resp. Polymorphie beschränken.

3. Physikalische Metamerie.

Leider fehlen uns die Mittel, die Eigenschaften solcher Modifikationen gemäss einer Analogie mit Molekülverbindungen im voraus zu ermitteln, wenigstens wird bei der geringen Anzahl der Fälle von Dimorphie bei krystallwasserhaltigen Verbindungen kaum zu entscheiden sein, ob dieselben auf verschiedener Vertheilung der Wassermoleküle in Bezug auf die der wasserfreien Substanz innerhalb der zusammengesetzten Moleküle oder durch die der wasserhaltigen innerhalb der physikalischen bedingt sei, da ja zu erwarten ist, dass die Eigenschaften beider im Wesentlichen analoge sein werden. A priori lässt sich im Falle der Polymorphie erwarten, dass die eine Modifikation eine stabilere Anordnung der chemischen Moleküle im physikalischen darbieten wird, als die andere, so dass die labile bei jeder Temperatur im Stande ist, in die stabile überzugehen, wofern Kräfte in Thätigkeit gesetzt werden, welche nach unserer früheren Betrachtung die Verwandlung hervorzurufen im Stande sind, wie die attraktorische Krystallisationskraft der stabilen Modifikation und die den festen Zusammenhang der Theilchen lockernde Kraft der Wärme. Bei stärkerem Erwärmen wird dagegen die Umwandlung langsamer werden, da das Wesen derselben einer Verdichtung vergleichbar ist, und eine solche natürlich durch die abstossende Kraft der Wärme erschwert wird, welche hinsichtlich der Affinität der Moleküle immer mehr das Uebergewicht gewinnt und zuletzt, wofern die Substanz sich nicht vorher zersetzt (beim Schmelzen), dieselbe vollständig überwindet und die Zerspaltung des Moleküls bewirkt. Auch hierbei wird sich noch der Einfluss der verschiede-

nen Stabilität geltend machen, denn es steht zu erwarten, dass diese Zerfällung leichter eintreten werde bei der labilen Modifikation, welche demgemäss einen niedrigeren Schmelzpunkt besitzen müsste, als die stabile.

Derartige Eigenschaften zeigt in der That eine grössere Anzahl von Körpern mit verschiedenen Modifikationen, deren Kenntniss erst eine Errungenschaft der neueren Zeit ist. Es gehören dahin:

1) Benzophenon.

Wie bekannt, erhielt Zincke*) bei der Darstellung dieses Körpers nach mehreren Methoden zwei wesentlich verschiedene Modifikationen. Eine wahrscheinlich monosymmetrisch krystallisirende, dem äusseren Habitus nach Spaltungsstücken von Kalkspath nicht unähnlich, und eine von rhombischer Krystallform. Erstere schmolz bei 26°—26°,5, letztere bei 48°—49°. Es wäre also nach dem Gesagten zu erwarten, dass die letztere die stabilere sei und in der That verhielt sich dies so, denn beim Berühren oder gelinden Erwärmen, zuweilen auch ganz von selbst, wandelten sich erstere in letztere um. Beim Abkühlen der flüssigen Masse, welche zuweilen selbst bei Winterkälte noch flüssig bleibt, entsteht die stabile oder labile Modifikation, je nachdem man mit dem Krystall der einen oder andern berührt. Von selbst entsteht die labile wahrscheinlich dann, wenn die Substanz vorher stark erhitzt war.

2) Bibrompropionsäure.

Tollens**) fand, dass beim Erhitzen der Substanz nur wenig über den Schmelzpunkt während des Erkaltens sich wieder die gewöhnlichen bei 64° — 65° schmelzenden Krystalle ausschieden; wurde dagegen weit über den Schmelzpunkt erwärmt, so zeigte sich meistens beim Erstarren der Schmelzpunkt auf 50°—51° herabgedrückt. Unter dem Mikroskop beobachtet, erschienen die Krystalle der ersten Modifikation in Form von Rhomben, die der zweiten als flache nahezu rechtwinklige Tafeln, gewöhnlich strahlig zusammengewachsen. Wurde die überschmolzene Masse mit Krystallen beider Modifikationen gleichzeitig berührt, so wuchsen beide weiter und als sie sich trafen, wuchsen die höher schmelzenden in die andern, also labilen, hinein, bis diese vollständig umgewandelt waren. Bei meinen eigenen Versuchen hierüber ergab sich durchaus dasselbe Resultat, es ist nur noch hinzuzufügen, dass durch Erwärmen das Weiterwachsen der stabilen anfangs beschleunigt, dann verzögert wurde, bis schliesslich die labile in Folge ihres niedrigeren Schmelzpunktes in den flüssigen Zustand überging. Bemerkt muss noch werden, dass fast stets eine dünne Flüssigkeitsschicht zwischen beiden Krystallen übrig blieb, wohl eine Spur von Lösungsmittel. Die von Tollens beobachtete Vakuolenbildung rührt wohl

*) Berichte d. deutschen chem. Gesellschaft, 1871, pag. 576.

**) Berichte d. deutschen chem. Gesellschaft, 1875, pag. 1452.

nur von der Contraktion der Masse her nicht von Luftausscheidung, wie sich eine solche wahrscheinlich mehr oder minder bei allen polymorphen Körpern zeigt, da die stabilere Form auch die grössere Dichte besitzt.

3) Mononitrotetrabrombenzol.

V. v. Richter*) beobachtete, dass diese Substanz, geschmolzen und rasch abgekühlt, erstarrt zu bei 60° schmelzenden Krystallen. Allmälig geht dieselbe von selbst über in eine bei 96° schmelzende Modifikation. Aus der Lösung in wenig kochendem absolutem Alkohol bildeten sich Nadeln der labilen, welche bald in die Blättchen der stabilen übergingen. Bei mikroskopischer Beobachtung fand ich diese Resultate vollkommen bestätigt und kann noch hinzufügen, dass ganz wie beim vorigen durch Erwärmung die Umwandlung anfangs beschleunigt, dann verzögert wird. Die labilen Krystalle verschwinden in Folge ihres niedrigeren Schmelzpunktes zuerst.

4) Isohydrobenzoïnbiacetat.

Zincke**) erhielt, ähnlich wie bei Benzophenon, auch von dieser Substanz zwei Modifikationen, eine in Form von Blättchen, die andere prismatisch krystallisirend. Beide zeigten anfänglich denselben Schmelzpunkt bei 117°—118°; wurden aber die Prismen nach dem Schmelzen und Erstarren zum zweiten Male geschmolzen, so zeigte sich der Schmelzpunkt auf 105°—106° erniedrigt. Nach mikroskopischen Beobachtungen, die ich bezüglich dieser Verhältnisse machte, liegen hier drei verschiedene Modifikationen vor, von denen die stabilste die Blätterform ist. Die Prismen können zwar auch bei Berührung neben den Blättern bestehen, beim Erwärmen wandeln sie sich dagegen regelmässig vor dem Schmelzen um in die letzteren. Diese Form besitzt also gar keinen Schmelzpunkt. Die dritte Modifikation, die labilste, entsteht bei ruhigem Abkühlen der geschmolzenen Masse, natürlich einerlei, ob diese von Prismen oder Blättern herrührt. Diese, die niedriger schmelzende, Modifikation erscheint in Form schöner, schon mehrmals erwähnter, Sphärokrystalle. Wird nun die Blätterform in Berührung mit der überschmolzenen Masse gebracht, so wächst dieselbe darin weiter und wandelt die Sphärokrystalle bei Berührung um, aber nicht bei gewöhnlicher Temperatur, sondern erst bei Erwärmung, anfangs beschleunigt, dann verzögert, wie es schon bei den früher beschriebenen Substanzen der Fall war. Die Prismen konnte ich so nicht zum Weiterwachsen bringen, sie riefen, wie ein beliebiger spitzer fremder Körper, bei Berührung in der überschmolzenen Masse nur die Bildung von Sphärokrystallen hervor, beim Erwärmen aber trat bald Umwandlung in die Blätterform ein.

*) Berichte d. deutschen chem. Gesellschaft, 1875, pag. 1427.

**) Berichte d. deutschen chem. Gesellschaft, 1874, pag. 1714.

5) Metachlornitrobenzol.

Nach den Beobachtungen von Laubenheimer*, existirt auch diese Substanz in zwei physikalisch isomeren Modifikationen. Schmilzt man nämlich von der in Prismen krystallisirenden, bei 44°,2 schmelzenden Modifikation in einem Capillarrohr, erhitzt darauf noch etwas über den Schmelzpunkt und taucht das Röhrchen in eine Kältemischung, so erstarrt der Inhalt sofort und schmilzt bei erneutem Erhitzen bei 23°,2, also 20° niedriger als vorher. Diese zweite in Nadeln krystallisirende Modifikation ist die labile, denn schon beim Drücken werden die Nadeln opak und gehen in die bei 44°,2 schmelzende Modifikation über. Von selbst erfolgt diese Umlagerung nach etwa einer halben Stunde.

6) Tolylphenylketon.

van Dorp erhielt diese Substanz in Form hexagonaler hemimorpher Krystalle, Zincke dagegen in monosymmetrischen Krystallen**). Beide Formen unterschieden sich ausserdem durch ihren Schmelzpunkt, welcher für erstere bei 55°, für letztere bei 58°—59° liegt. Die hexagonalen gehen mit der Zeit von selbst, besser aber bei Berührung mit der zweiten Form in letztere über. Auch hier besitzt also die labile Form den niedrigeren Schmelzpunkt.

7) Hydrochinon.

Dieser Körper krystallisirt entweder in Form monosymmetrischer Blättchen oder hexagonaler Prismen***). Bringt man Krystalle der Blättchenform an den Rand der unter Deckglas auf dem Objektträger geschmolzenen Masse, so wachsen dieselben weiter und beim Auftreffen auf die hexagonalen Krystalle in letztere hinein, indess nur bei Erwärmung, anfangs beschleunigt, dann verzögert. Die hexagonalen schmelzen etwas früher als die monosymmetrischen. Von selbst bilden sich beim Erstarren der geschmolzenen Masse nur die labilen.

8) Paranitrophenol.

Ueber die Dimorphie dieser Substanz habe ich im 1. Heft dieser Zeitschrift, S. 45, berichtet. Schmilzt man dieselbe unter Deckglas auf dem Objektträger und bringt an den Rand der erstarrten Masse Krystalle der aus kaltem Alkohol krystallisirten Substanz, so wachsen diese beim Erwärmen auf Kosten der vorhandenen weiter, stellen also die stabile Modifikation dar. Bei noch stärkerer Temperaturerhöhung wird, wie bei den früheren, die Umwandlung anfangs beschleunigt, dann verzögert, und zuletzt schmelzen beide, die labile indess etwas früher. Wie beim vorigen, bilden sich von selbst aus der geschmolzenen Masse nur die labilen, da-

*) Berichte d. deutschen chem. Gesellschaft, 1876, 766.

**) Siehe Bodewig, Pogg. Ann. CLVIII, p. 232.

***) Siehe Lehmann, d. Zeitschr. I, S. 44.

gegen wächst ein einmal vorhandener Krystall der stabilen auch in der flüssigen Modifikation weiter.

9) Nitrometachlornitrobenzol.

Nach Laubenheimer's*) Beobachtungen existiren vier physikalisch isomere Modifikationen dieser Substanz, drei feste und eine flüssige. Erstere unterschied Laubenheimer als α, β, γ-Modifikation. Die monosymmetrisch krystallisirende, bei 36°,3 schmelzende α-Modifikation entsteht von selbst nach einiger Zeit in der überschmolzenen Masse, am leichtesten beim Eintragen eines Krystalls derselben Modifikation. Mit der Zeit, namentlich nach dem Zerbrechen, wandeln sich die Krystalle um in die γ-Modifikation.

Die β-Modifikation vom Schmelzpunkt 37° entsteht aus der Lösung in Alkohol und Aether oder aus der durch Eintauchen in Wasser von 39°—40° geschmolzenen α-Modifikation in Form langer, harter und spröder monosymmetrischer Prismen. Auch diese wandelt sich nach einiger Zeit in die γ-Modifikation um.

Die γ-Modifikation vom Schmelzpunkt 38°,8 entsteht von selbst aus wässriger Lösung und beim Eintragen eines Krystalls in die geschmolzene Masse oder ätherische Lösung, indess sehr langsam, in dünnen glänzenden, wahrscheinlich rhombischen Krystallen. Da, wie bemerkt, die beiden vorigen Modifikationen mit der Zeit in diese übergehen, so ist es jedenfalls die stabilste.

Als besondere flüssige Modifikation betrachtet Laubenheimer die Flüssigkeit, welche entsteht bei langsamem Abkühlen der geschmolzenen Masse. Mit der Zeit geht auch diese über in die γ-Modifikation.

10) Chlorzink.

Wird geschmolzenes Chlorzink rasch abgekühlt, so bleibt es zum grössten Theile amorph, zum Theil bilden sich darin Sphärokrystalle, die bei schwachem Erwärmen weiterwachsen. Bald entstehen in denselben da und dort trübe Flecken, die sich namentlich beim Erwärmen rasch ausbreiten und dann deutlich als hervorgebracht durch Krystalle einer stabileren Modifikation erscheinen. Beim Schmelzen verschwindet zuerst die labile, wie in den früheren Fällen.

11) Schwefel.

Wird stark erhitzter geschmolzener Schwefel rasch abgekühlt, so erhält man die bekannte zähflüssige Modifikation. Mit der Zeit bilden sich nun in der Masse zweierlei Krystalle, eigenthümlich gekrümmte einer noch unbekannten Modifikation und mehr sphärolithisch ausgebildete der monosymmetrischen. Bei Berührung gehen erstere rasch in letztere über. Beim Erwärmen verschwinden sie zuerst, besitzen also jedenfalls den niedrigeren

*) Berichte d. deutschen chem. Gesellschaft 1876, pag. 760.

Schmelzpunkt. Bringt man auch rhombischen Schwefel in Berührung mit der zähflüssigen Masse, so wächst auch dieser weiter in Form von fein verästelten und gekrümmten Krystallskeletten, indess sind seine Formen wohl zu unterscheiden von den der eben erwähnten labilen, namentlich wenn man schwach erwärmt, wodurch sie zu schönen grossen Pyramiden-Gruppen anwachsen, während die andern sich zu kleinen blätterartigen Krystallen ausbilden*).

12) Oxycamphoronsäure, schwefelsaure Magnesia, schwefelsaures Nickeloxydul, Manganchlorür u. s. w.

Vielleicht gehören zu den physikalisch metameren Substanzen auch die wasserhaltigen Krystalle von Oxycamphoronsäure**), schwefelsaurer Magnesia***) und schwefelsaurem Nickeloxydul†), allein die Dimorphie dieser Substanzen könnte auch verursacht sein durch verschiedene Stellung der Wassermoleküle gegen die der wasserfreien Verbindung. Zudem ist das Verhalten derartiger wasserhaltiger Substanzen schwer zu untersuchen, einerseits wegen der Leichtigkeit, mit welcher sie sich zersetzen, andererseits aus dem Grunde, weil sehr leicht eine Verwechslung mit Verbindungen von verschiedenem Wassergehalt möglich ist. Es sehen sich nämlich bei oberflächlicher Betrachtung die Umwandlungen in Verbindungen mit anderem Wassergehalt und in allotrope Modifikationen sehr ähnlich, namentlich wenn die wasserreichere Verbindung in die wasserärmere hereinwächst, wobei durch capillare Spalten von aussen her Wasser eingesogen wird. Die Grenzen beider Verbindungen kommen sich dadurch so nahe, dass häufig die Schicht von Lösung zwischen beiden kaum mehr zu erkennen ist. Zur Entscheidung in solchen Fällen ist das sicherste Mittel, soweit zu erwärmen, bis die Umwandlung rückwärts schreitet, d. h. das wasserreichere zerfällt in wasserärmeres. Da hierbei Wasser austritt, so muss sich nun zwischen den Grenzflächen ein mehr oder minder breiter, deutlich erkennbarer Hof bilden, wie dies schon früher beim Zerfallen von Eisenchlorür bemerkt wurde. Noch in anderer Weise können, namentlich bei der mikroskopischen Beobachtung, bei wasserhaltigen Verbindungen

*) Bei noch stärkerer Erhitzung schmelzen zuweilen diese rhombischen Krystalle vor der Umwandlung in die monosymmetrische Form, so dass hier ein ähnliches Ueberspringen einer Modifikation eintreten würde, wie wir dies bei Selen gesehen haben. Bei letzterem wird zuweilen sogar die rothflüssige Modifikation übersprungen, indem sich die rothen Krystalle vor dem Schmelzen umwandeln in die graue Modifikation. Der Schmelzpunkt der rhombischen Modifikation von Schwefel liegt nur sehr wenig unter dem der monosymmetrischen. Bei grösseren Stücken, langsamer Erwärmung und vor allem bei Berührung mit monosymmetrischen Krystallen tritt natürlich das Schmelzen erst nach der Umwandlung ein.

**) Zepharovich, Sitzungsber. d. wien. Akad. 1876, Januar.

***) Kopp, Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 125, S. 169.

†) Lecoq de Boisbaudran, Jahresber. f. Chem. 1868, 46.

Täuschungen stattfinden, wenn, wie z. B. bei salpetersaurem Kupfer, zweierlei Verbindungen sich ausscheiden und, sobald sie sich berühren, eine rasch in die von der andern gelassenen Zwischenräume hineinwächst. Auch bei trockenen geschmolzenen Substanzen wie Kampher, Schwefelcyankalium und Chlorblei, treten zuweilen ähnliche Fälle ein, indem sich z. B. bei ersterem erst reguläre Krystalle bilden, dann rhomboëdrische, welche sich an erstere ansetzen (bei Chlorblei und Schwefelcyankalium konnte ich nur constatiren, dass beide doppelbrechend sind).

Sehr schön kann man diese Erscheinungen des Ansetzens beobachten bei einem Gemenge von Salmiak mit salpetersaurem Ammoniak*). Sobald die Krystalle des letzteren Salzes auf einen Salmiakkrystall auftreffen, wächst letzterer sofort längs der Oberfläche des ersteren weiter, sie mit einem äusserst feinen Netzwerk (Krystallgerippe) kleinerer Kryställchen überziehend, welche bald von dem wachsenden Krystall eingeschlossen werden und die eigenthümliche Trübung veranlassen, welche wir bei schwächeren Vergrösserungen an solchen Krystallen wahrnehmen. Die Ursache dieser Erscheinung besteht höchst wahrscheinlich in der stärkeren Anhäufung und geringeren Löslichkeit der einen Substanz in dem Hofe eines Krystalls der andern. Aehnlich erklärt sich auch eine sonderbare Erscheinung, die ich beobachtete bei der Elektrolyse einer ammoniakalischen Lösung von Chlorsilber, in welcher Krystalle der letzteren Substanz suspendirt waren. Sobald eine Nadel des sich ausscheidenden Silbers einen Chlorsilberkrystall berührte, wurde dieser plötzlich völlig schwarz und an seinen Ecken sprossten neue Silberzweige hervor. Es rührt diese Erscheinung, die sich überall zeigt, wo schwer lösliche Krystalle in einer wenig elektrolysirbare Substanz enthaltenden Flüssigkeit suspendirt sind, wie eine nähere Untersuchung lehrte, einfach daher, dass sich der Krystall mit einer dünnen Schicht des Metalls überzieht, welches in der Nähe seiner Oberfläche in Folge des reichlicheren Materials rascher wachsen kann.

Fassen wir die Resultate der vorliegenden Untersuchung kurz zusammen, so sind dieselben die folgenden:

Eine Anzahl fester Substanzen, welche in verschiedenen Modifikationen existiren und bei denen es möglich ist, eine Umwandlung der einen in die andere durch Temperaturänderungen künstlich herbeizuführen, zeigen hierbei zweierlei Verhalten:

1) Ein Theil derselben, z. B. salpetersaures Ammoniak, gestattet eine Umwandlung zweier Modifikationen in einander in jedem Sinne, so dass bei gleichzeitiger Anwesenheit beider Formen, welche sich berühren, die

*) Dasselbe gilt von Gemengen der Nitrate und Chloride von Kali und Natron im geschmolzenen Zustande.

Ueberschreitung einer bestimmten Temperatur (normale Umwandlungstemperatur) die Umwandlung in dem einen Sinne (unter Wärmebindung), die Abkühlung unter den gleichen Wärmegrad dieselbe in entgegengesetztem Sinne (unter Wärmeentwicklung) hervorbringt.

Die Analogie ihres Verhaltens mit demjenigen der Molekülverbindungen führt zu der Annahme, dass die zu dieser Classe gehörigen physikalisch isomeren Modifikationen sich dadurch unterscheiden, dass sie aus einer verschiedenen Zahl chemischer Moleküle, welche zu einem physikalischen Molekül verbunden sind, bestehen. Die Umwandlung in dem einen Sinne wäre dann ein Zerfallen der grösseren Moleküle der einen Modifikation in die kleineren der andern (daher Wärmebindung), in dem andern Sinne die Verbindung der kleinern Moleküle zu einem grössern (Wärmeentbindung). Diese Körper wurden daher mit dem Namen »physikalisch polymere« bezeichnet.

2) Die übrigen hierher gehörigen Substanzen, z. B. Paranitrophenol, besitzen eine labile und eine stabile Modifikation, und es gelingt bei ihnen höchstens die (nicht bei einer bestimmten Temperatur stattfindende) Umwandlung der ersteren in die zweite, nicht umgekehrt. Jede der beiden Modifikationen hat ihren bestimmten Schmelzpunkt und zwar die labile stets den niedrigeren. Die Differenz der Schmelzpunkte ist bei den verschiedenen Körpern sehr verschieden. Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass die physikalischen Moleküle zweier solcher Modifikationen aus einer gleichen Zahl chemischer, aber in verschiedener Anordnung (von denen die eine einer stabileren Gleichgewichtslage entspricht) zusammengesetzt sind. Daher die Bezeichnung »physikalisch metamere«.

Es giebt Substanzen, z. B. Schwefel, welche drei physikalisch isomere Modifikationen von festem Aggregatzustande besitzen, von denen zwei im Verhältniss der Metamerie stehen, die dritte mit den beiden andern polymer ist.

Die flüssigen und gasförmigen Modifikationen aber, welche die meisten Körper besitzen, scheinen sämmtlich zur Classe der physikalisch polymeren zu gehören, d. h. derjenigen, welche sich unterscheiden durch die Anzahl der das physikalische Molekül zusammensetzenden chemischen, denn es erklären sich durch diese Annahme alle die merkwürdigen Erscheinungen, welche die Körper in der Nähe des Schmelz- und Siedepunkts zeigen.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.

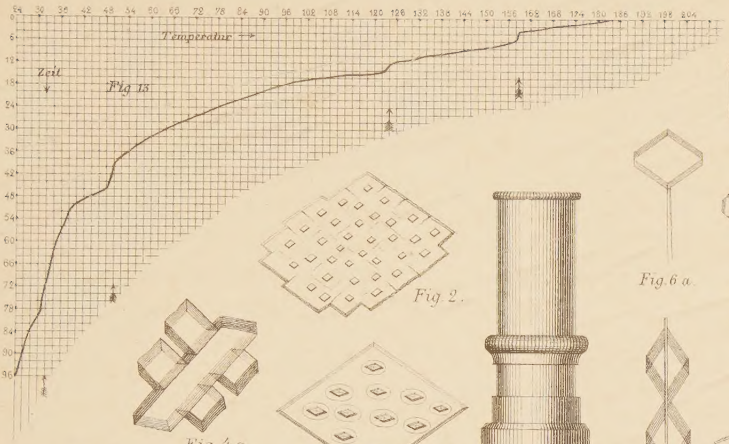

Fig. 5.

Fig. 6 a.

Fig. 2.

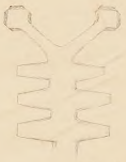
Fig. 6 c.

Fig. 4 a.

Fig. 6 b.

Fig. 1.

Fig. 6 d.

Fig. 4 b.

Fig. 3.

Fig. 4 c.

Fig. 4 e.

Fig. 6 e.

Fig. 4 d.

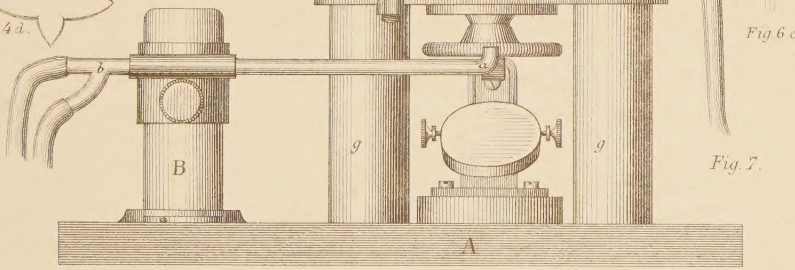

Fig. 7.

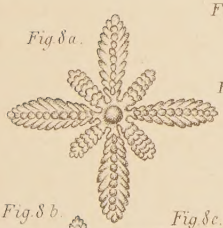
Fig. 8 a.

Fig. 9 a.

Fig. 9 b.

Fig. 10 a.

Fig. 10 b.

Fig. 11.

Fig. 15.

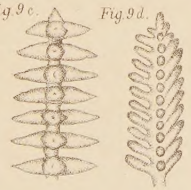

Fig. 12.

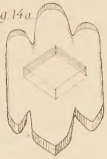
Fig. 14 a.

Fig. 14 b.

O. Lehmann del.

Lith. v. Fassoth u. Sohn Strassbg.